



INSTITUT FÜR METALLURGIE

Technische Universität Clausthal

Wie schnell sind metallurgische Reaktionen
bei hohen Temperaturen ?

Pluschkell, W.

Wie schnell sind metallurgische Reaktionen bei hohen Temperaturen?

(Vortrag am 28.10.1999)

Einleitung

Wie schnell sind metallurgische Reaktionen?

Diese Frage kann man variieren und in der Form stellen

Wie schnell können metallurgische Reaktionen sein?

Es ist unmittelbar klar, daß die zweite Formulierung einen viel weiteren Horizont im Blick hat als die erste. Gefragt wird jetzt nämlich nach den Leistungsgrenzen metallurgischer Prozesse. Es versteht sich, daß bei der Beantwortung beider Fragen im Rahmen dieses Vortrages für den Fachmann Unzulänglichkeiten zu Tage treten, die aber das vorgestellte Gesamtbild hoffentlich nicht zu sehr beeinträchtigen.

Die Antwort auf die erste Frage kann Ist-Leistungsdaten metallurgischer Anlagen als Richtwerte und Belege heranziehen. Wenn heute z.B. ein moderner Hochofen mit 14 m Gestelldurchmesser vom Typ Thyssen/Schwelgern täglich 12 000 t Roheisen als flüssiges Vormetall liefert, die mit 30 Torpedopfannen zu je 400 t Füllgewicht in das Stahlwerk transportiert werden, so sind hier gigantische Dimensionen erreicht und beeindruckende Ingenieursleistungen erbracht. Die mit diesen Entwicklungen verbundenen Veränderungen in der deutschen Stahlindustrie der letzten 40 Jahre werden in Bild 1 am ehesten begreifbar: Die Produktionsleistung von 31 Hochöfen 1960 wird heute mit 4 Hochöfen erbracht [1].

Reaktoren sind durch ihre Leistung gekennzeichnet; genauer aber noch durch ihre prozeßtechnische Raum/Zeit-Ausbeute. Beispiele sind in Bild 2 angegeben. Die Reduktion im Hochofen erfordert bei Gasdurchsätzen von rd. 500 t h^{-1} große Reaktorvolumina. Beim Frischprozeß im LD-Konverter liegt der Sauerstoffmengenstrom bei 60 t h^{-1} ; der Reaktor ist entsprechend kleiner dimensioniert. Raffinations- und Erstarrungsprozesse kommen mit Volumina um nochmals den Faktor 5 kleiner aus. Vor diesem Hintergrund ist die Abstufung der Raum/Zeit-Ausbeuten der Tafel von Bild 2 zu verstehen.

Die Beantwortung der zweiten Frage

Wie schnell können denn metallurgische Reaktionen sein?

erfordert einen längeren Atem.

Die Geschwindigkeit metallurgischer Reaktionen und Prozesse wird geprägt von Stoff- und Energietransport zwischen verschiedenen Phasen. Dabei umfaßt die Heterogenkinetik Mikro- und Makrovorgänge. Die Mikrokinetik betrachtet den Stofftransport durch Diffusion sowie die Umsetzungsgeschwindigkeit von Phasengrenzreaktionen. Die Makrokinetik umfaßt den konvektiven Stofftransport durch Strömung und Vermischung im Volumen der Phasen. Hinzu treten die äußeren Einflußparameter der aktuellen Betriebstechnik. Gesucht wird jeweils der Teilschritt des Prozesses, der als langsamster den Gesamtumsatz im Reaktor steuert. Mit dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den Phasen ist der Netto-Umsatzstrom gleich Null. Es gilt also, den geschwindigkeitsbestimmen-

den Teilschritt des Prozesses zu ermitteln, den Vorgang in ein realistisches Modell zu fassen, um auf dieser Basis mit mathematischer Simulation Grenzzustände zu quantifizieren.

In Bild 3 sind Themen benannt, die u.a. im Mittelpunkt eigener Forschungsarbeiten am Institut für Metallurgie standen und die im folgenden näher betrachtet werden sollen. Die drei Schwerpunkte sind:

- die Raffination von Metallschmelzen bei transitorischem Phasenkontakt
- die Desoxidation von Stahlschmelzen entsprechend einer Ausfällreaktion und
- die Reduktion von Eisenfeinerzen in der Wirbelschicht.

Das erste Thema soll genauer betrachtet werden am Beispiel der

Geschwindigkeit der Entzinkung von Stahlschmelzen bei Injektion eines inerten Spülgasstroms

Stahlschrott wird im Recyclingverfahren in den Elektrolichtbogenofen oder in den LD-Konverter eingesetzt und zu Rohstahl verarbeitet. Da der Schrott infolge vielfältiger Korrosionsschutzmaßnahmen seit langem stetig steigende Zinkgehalte aufweist, enthalten auch die erzeugten Rohstahlschmelzen Zink in wechselnden, aber zunehmenden Konzentrationen. Es zeigt sich, daß Zink durch Schmelzenraffination in der sekundärmetallurgischen Stufe unter Einsatz von inertem Spülgas, d.h. Argon, abgebaut werden kann.

Die Frage ist nun, wie schnell der Zinkabbau bei der Spülgasbehandlung vonstatten geht und welche Einflußparameter das Raffinationsergebnis bestimmen.

In Bild 4 ist das in Frage stehende Reaktionssystem skizziert: Die Stahlschmelze

befindet sich in einer feuerfest zugestellten Pfanne. Sie wird über Spülsteine mit Argon beaufschlagt. Der Gasstrom von rd. $1 \text{ m}^3 \text{ (STP) min}^{-1}$ zerfällt in der Flüssigkeit in Gasblasen, die bei ihrem Aufstieg infolge der Druckentlastung wachsen und am Meniscus in die Umgebung übergehen. Die Gasphase ist also in transitorischem Phasenkontakt mit der Schmelze; die Rückführung des Gasstroms ist nicht vorgesehen.

Das untere Teilbild ist eine Momentaufnahme der Situation: In der Stahlschmelze gelöstes Zink geht in die Gasblase über und wird damit aus dem System gefördert. Außendruck, ferrostatischer Druck und Kapillardruck bestimmen den momentanen Gesamtdruck in der Gasblase und damit deren Größe. Vorteilhafterweise wird die Raffination unter abgesenktem Außendruck, d.h. unter technischem Vakuum, durchgeführt. In diesem Fall ist noch ein dynamischer Zusatzdruck ΔP zu berücksichtigen.

Das betrachtete Reaktionssystem erscheint vergleichsweise simpel und simpel ist das idealisierte Modell der transitorischen Entgasung unter thermodynamischen und hydrodynamischen Gleichgewichtsbedingungen. Dieses bereits 1943 von Geller entwickelte Konzept [2] nimmt an, daß die in der Schmelze aufsteigenden Gasblasen den Schmelzenmeniscus im Zustand der Zinksättigung erreichen und durchqueren. Berücksichtigt werden allein thermodynamische Bedingungen; die Kinetik des Stoffübergangs an den Blasen kennt das Modell nicht. Infolgedessen beschreibt das Modell den Grenzfall der größtmöglichen Effektivität der Raffination. Eine verdeckte Bedingung sei hier aber deutlich hervorgehoben: Die Vermischung der Schmelze wird als so intensiv vorausgesetzt, daß die Konzentration von Zink in allen Volumenteilen der Schmelze momentan gleich groß ist.

Um das Modell der Gleichgewichtsentsgasung anwenden zu können, muß die Thermodynamik der Zinklösung in der Stahlschmelze bekannt sein. Die Ergebnisse der Messungen nach der Druckbombentechnik sind in Bild 5 dargestellt [3]. Die Zinkkonzentration ist linear abhängig vom Zinkpartialdruck in der Gasatmosphäre. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage war meßtechnisch nicht zu

erfassen und ist dementsprechend gering. Das im unteren Teilbild grau hinterlegte Feld ist das Domänengebiet des Zinksiedens. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich zunächst nur auf das helle Gebiet mit Zuständen, unter denen der Siedeeffekt nicht auftreten kann.

Die Theorie der Gleichgewichtsentgasung führt zu der einfachen, in Bild 6 angegebenen Endgleichung. Die Entzinkungsgeschwindigkeit ist um so größer,

- je größer der Spülgasstrom
- je höher die momentane Zinkkonzentration
- je kleiner der Außendruck.

Die zugehörige Graphik gilt für eine Zink-Startkonzentration von 100 ppm, der Spülgasstrom ist auf $1 \text{ m}^3 \text{ (STP) min}^{-1}$ eingestellt. Bemerkenswerterweise ist die Raffinationsgeschwindigkeit bei Atmosphärendruck ziemlich gering; bei Druckabsenkung nimmt die Geschwindigkeit deutlich zu, so daß bei 30 mbar und 20 Minuten Behandlungsdauer nur noch 4 ppm Zink in der Schmelze vorhanden sind.

Was folgt auf der Basis des simplen Modells?

- Bei der Gleichgewichtsentgasung ist der Spülgasstrom die geschwindigkeitsbestimmende Steuergröße für den Zinkabbau.
Der Außendruck ist die prozeßtechnische Einflußgröße.
- Vorausgesagt werden kann, daß eine effektive Entzinkung von Stahlschmelzen, wenn überhaupt, dann nur unter technischem Vakuum möglich ist.

Nach der im Bild angegebenen Gleichung wächst die Entzinkungsgeschwindigkeit über alle Grenzen, wenn der Nenner des zweiten Terms gleich Null wird. Dies ist die Siedebedingung, die gleichzeitig die Gültigkeitsgrenze für das Modell der Gleichgewichtsentgasung darstellt.

Wendet man sich nun von dem Idealfall maximal möglicher Raffinationsgeschwindigkeit ab und der technischen Realität zu, so sind nach Bild 7 folgende Phänomene von Bedeutung:

- Die in der Schmelze aufsteigenden Gasblasen bilden einen heterogenen

Auftriebsfreistrahle aus

- Der Auftriebsfreistrahle mischt umgebende Schmelze ein und pumpt sie mit hoher Effektivität in den Schmelzenmeniskus
- Dieser Effekt wiederum führt zu einer makroskopischen Umlaufströmung, die für eine intensive Vermischung des gesamten Schmelzenvolumens sorgt
- Falls das System unter Vakuum steht, ist nicht mehr zu erwarten, daß die Gasblasen mit dem Gleichgewichtsvolumen den Schmelzenmeniskus erreichen.

Für die Modellierung der Mikro- und Makrokinetik der Entzinkung werden jetzt folgende Informationen benötigt:

- Slipgeschwindigkeit der Gasblasen und ihre Verweilzeit in der Schmelze
Diese Information liefert die Theorie des heterogenen Auftriebsfreistrahls [4]
- Einfluß der Trägheitskraft der umgebenden Schmelze auf den dynamischen Zusatzdruck in den aufsteigenden und expandierenden Gasblasen
In dieser Hinsicht kann auf Differentialgleichungen von Szekely zurückgegriffen werden [5]
- Vorgabe eines realistischen Blasengrößenspektrums
Entsprechende Messungen wurden an Wasser und an flüssigem Wood-Metall durchgeführt [6]
- Berechnung des Zinktransports durch die Diffusionsgrenzschicht um die aufsteigenden Gasblasen
Die Basis hierfür liefert die Higbie-Theorie [7]
- Nachweis, daß die Vermischung der Schmelze durch die Wirkung des heterogenen Auftriebsfreistrahls ausreichend ist
Messungen und Theorie von Pleier [8] führten zu dem Ergebnis, daß die charakteristische Reaktionszeit sehr viel größer ist als die Vermischungszeit.

Die Ergebnisse der Modellierung, der Simulation und der Berechnung sind in Bild 8 als Funktion der Zeit mit der Blasengröße als Parameter dargestellt. Aufgenom-

men ist auch die Grenzkurve der Gleichgewichtsentgasung [8]. Das Bild gilt für einen Spülgasstrom von $1 \text{ m}^3 \text{ (STP) min}^{-1}$ und einen Außendruck von 30 mbar; die Siedebedingung ist hier nicht erfüllt. Die Kinetik der Entzinkung wird im mikroskopischen Maßstab vom Zinktransport an den Gasblasen bestimmt, im makroskopischen Maßstab von den Fördereigenschaften des heterogenen Auftriebsfreistrahls. Bei einem Blasendurchmesser von 1 cm ist der Zinkabbau trotz niedrigen Außendrucks von 30 mbar vergleichsweise langsam; er ist bei Durchmessern von 1 mm deutlich beschleunigt. Das in Stahlschmelzen zu erwartende Blasenspektrum führt zu mittleren Raffinationsergebnissen. Kleine Blasen sind effektiver als große Blasen; das heißt: bei hoher Dispersität der extrahierenden Phase - hier der Gasblasen - sind Umsatzgeschwindigkeiten in der Nähe der theoretischen Grenze zu erwarten. In keinem Fall wird aber die Effektivität der Gleichgewichtsentgasung erreicht. Es sei darauf hingewiesen, daß die Gasstromzerteilung bis auf 1 mm Blasengröße in der Metallurgie bis heute nicht gelungen ist.

Bezieht man das weitere Modell über den Zinkabbau unter Siedebedingungen in die Betrachtungen mit ein, so ist es heute möglich, die technische Entzinkung von Stahlschmelzen quantitativ nachzubilden. Bild 9 zeigt ein eindruckvolles Beispiel [8].

Das zweite Thema betrifft die

Desoxidation von Stahlschmelzen mit Aluminium

Stahl wird mit Sauerstoff gemacht. Dabei wird das flüssige, etwa 4,3 Gew.-% Kohlenstoff enthaltende Vormetall Roheisen in einem autothermen Sauerstoffblasprozeß zu sauerstoffhaltigem Rohstahl gefrischt. Bild 10 zeigt das Schema einer Konverteranlage. Zwischen den Grenzfällen Sauerstoffaufblasen nach dem LD-Prozeß und Sauerstoffdurchblasen nach dem OBM-Prozeß existieren heute zahlreiche Hybridprozesse. Das Verfahrensziel sind Endkohlenstoffgehalte unter 0,04 Gew.-%. Die ausgeregelten Abstichttemperaturen liegen in der Regel über 1700 °C.

Betrachtet man die korrespondierenden Sauerstoffgehalte der Rohstahlschmelzen zu Blasende in Bild 11, so zeigt sich, daß sie mit fallenden Kohlenstoffgehalten steil ansteigen [9]. Übliche Werte liegen im Bereich zwischen 600 und 1400 ppm Sauerstoff. Bemerkenswerterweise finden sich die Meßergebnisse auf oder sehr nahe den Kurven des sog. Vacher-Hamilton Gleichgewichtes.

Nach dem Abstich des Rohstahls aus dem Konverter in die Gießpfanne und deren Transport in die sekundärmetallurgische Behandlungsstation ist es erforderlich, die Gehalte an Sauerstoff auf niedrigste Werte abzusenken. Dieser Vorgang wird als Desoxidation bezeichnet. In der Regel wird für diesen Zweck Aluminium verwendet. Der Vorgang ist eine nicht umkehrbare Ausfällreaktion unter Bildung von feinverteilten Tonerde-Partikeln. Ab dem Desoxidationszeitpunkt ist zu unterscheiden zwischen restlichem, gelöstem Sauerstoff und ausgefälltem Sauerstoff. Ausgefällter Sauerstoff stellt unter dem Stichwort "oxidischer Reinheitsgrad" ein Dauer-Entwicklungsprojekt der Metallurgie dar.

Der gesamte Komplex der Desoxidationsgleichgewichte wurde in jahrzehntelanger, systematischer Forschungsarbeit aufgeklärt. Schürmann und Mitarbeiter haben einen wesentlichen Anteil am heutigen Kenntnisstand. Messungen an technischen Schmelzen zeigen, daß auch unter diesen Bedingungen das Desoxidationsgleichgewicht offenbar eingestellt oder zumindest nahezu eingestellt ist, wie aus Bild 12 hervorgeht [10]. Dabei gehört zu einem typischen Gehalt an 0,05 Gew.-% gelösten Aluminiums ein Gehalt von gelöstem Restsauerstoff von rd. 3 ppm.

Die Frage stellt sich nun wie "schnell" ist denn die Fällreaktion als Typus einer Schmelze/Festkörper-Reaktion? Und welches sind die Schlüsse, die aus dem Ergebnis für die metallurgische Prozeßtechnik zu ziehen sind? Aspekte der Kinetik von Desoxidationsvorgängen sind in Bild 13 zusammengestellt. Es handelt sich hierbei um ziemlich verwickelte Vorgänge, die sich dadurch unrühmlich auszeichnen, daß sie überwiegend zeitgleich ablaufen. Der Ordnungssinn erkennt aber ohne weiteres, daß die Punkte 1 bis 3

die Bildung und das Wachstum der Partikel betreffen

und die Punkte 4 bis 7

deren Abscheidung oder Umlösung.

Wir konzentrieren uns im folgenden auf die Punkte 1 bis 3.

Um für die Ausfällkinetik einen quantifizierbaren Hintergrund zu schaffen, konstruieren wir folgendes virtuell-hypothetische Modell:

- In die sauerstoffhaltige Stahlschmelze wird Aluminium eingebracht, geschmolzen und durch Turbulenz homogen vermischt. Ein Dämon verhindert in dieser Phase jede Reaktion zwischen gelöstem Sauerstoff und gelöstem Aluminium.
- Zum Zeitpunkt Null veranlaßt der Dämon die momentane Al_2O_3 -Keimbildung; wir gestatten dem Geist, die Keimanzahldichte frei zu wählen.
- In strömungsfreier, jetzt also stagnierender Schmelze setzt das Partikelwachstum ein, wobei das Schmelzenvolumen entsprechend der Keimzahl aufgeteilt ist.
- Das Wachstum der Partikel findet in kugelsymmetrischer Geometrie statt. Geschwindigkeitsbestimmend ist die atomare Diffusion von gelöstem Aluminium und Sauerstoff in die Partikelgrenzfläche. Der hilfreiche Dämon verhindert jegliche Schwereseigerung der wachsenden Oxidpartikel.

Das vorgestellte Modell entspricht dem diffusionsgesteuerten Wachstum von Ausscheidungen in einer Metallmatrix, wie sie F.S. Ham und C. Zener diskutiert und mathematisch formuliert haben [11]. Wenn dieser Formalismus auf das vorliegende Problem angewendet wird, ist vorweg anzumerken, daß die Ausfällgeschwindigkeit von Al_2O_3 in Realität schneller sein wird als die berechnete infolge der unvermeidlichen Konvektion bzw. Turbulenz in technischen Schmelzen. Die Rechenergebnisse stellen also die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit in einem "ungünstigen" Licht dar.

"Licht" bringt die Darstellung der Rechenergebnisse von Bild 14: Aufgetragen ist der momentane Gehalt der Schmelze an gelöstem Sauerstoff als Funktion der Zeit [12]. Startgehalt ist 800 ppm gelöster Sauerstoff. Parameter der Berechnungen ist

die vom verbündeten Dämon vorgegebene Partikelanzahldichte in Stück je cm^3 . Bei 1000 Partikeln je cm^3 ist die Reaktion auch nach 5 Minuten noch nicht ganz abgeschlossen; die ausgewachsenen Partikel erreichen jetzt fast 200 μm Durchmesser. Mit steigender Partikeldichte wird die [O]-Ausfällgeschwindigkeit enorm gesteigert, so daß das Gleichgewicht z.B. bei $n = 10^5 \text{ cm}^{-3}$ nach rd. zwanzig Sekunden fast erreicht ist: die Partikelendgröße ist dann nur 40 μm .

Wir stellen also fest: Die eigentliche Ausfällreaktion erreicht hohe Geschwindigkeiten, wenn bei der Desoxidation große Partikelanzahldichten vorliegen; also ein hoher Dispersitätsgrad mit Partikelgrößen um und unter 100 μm . Soweit die Ergebnisse, die ein abstraktes, mit einem Dämon als wissenschaftlicher Hilfskraft ausgestattetes Modell liefert.

Was wissen wir von der Realität?

Zunächst kann man durch mikroskopische Untersuchung des geschliffenen und polierten Gefüges abgeschreckter Stahlproben hinsichtlich der Einschlußanzahldichte in der Tat Werte um 10^5 cm^{-3} auszählen, wenn der oxidische Reinheitsgrad der betreffenden Stahlschmelze unzureichend gewesen ist.

Seit etwa 30 Jahren ist man darüberhinaus aber auch in der Lage, den aktuellen Gehalt an gelöstem Sauerstoff in Metallschmelzen mit elektrochemischen Sauerstoffkonzentrationssonden in situ und momentan zu messen. Als Festelektrolyt wird dotiertes ZrO_2 verwendet, über dessen spezielle Leitungseigenschaften Walter Nernst 1899 berichtete [13]. Die Aufklärung der Fehlordnung in diesem Material geht auf F. Hund [14], die der Transportvorgänge auf Carl Wagner [15] zurück. Die Entwicklung einer temperaturwechselbeständigen, also "zähen" ZrO_2 -Keramik war Voraussetzung für die Entwicklung von Tauchsonden [16]. Am ehemaligen Institut für Eisenhüttenkunde und Gießereiwesen wurden erste Versuche mit ZrO_2 -Sonden zur Sauerstoffbestimmung in Kupferschmelzen 1965 durchgeführt [17]. Heute werden in jedem Stahlwerk Sauerstoffsonden zumindest bei der Prozeßentwicklung, häufig aber auch zur Prozeßkontrolle eingesetzt.

Am IRSID in Maizières - lés - Metz sind von M. Olette und Mitarbeitern Sauerstoff-ausfällkurven bei der Desoxidation von Stahlschmelzen gemessen worden. Die Ergebnisse bei der Desoxidation mit Aluminium sind in Bild 15 zusammengefaßt [18]. Es zeigt sich, daß die Reaktion nach einer Minute fast das Gleichgewicht erreicht hat. Die Zeit verkürzt sich auf weniger als 30 Sekunden, wenn anstelle festen Aluminiums flüssiges in die Schmelze eingebracht wird. In Übereinstimmung mit den Modellrechnungen handelt es sich also um eine sehr schnelle Reaktion. Ursache ist die hohe Dispersität des Systems mit Teilchenanzahldichten in der Größenordnung von 10^5 cm^{-3} .

Welche Informationen liefert die Wissenschaft an die Technik?

- Die Desoxidation von Stahlschmelzen verläuft hinsichtlich der Oxidausfällung sehr schnell. Geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion ist das Aufschmelzen und das Einmischen des Desoxidationselementes. Nach wenigen Minuten ist das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt. Problematisch ist hingegen der hier nicht erörterte Zeitbedarf und der metallurgische Aufwand zur Abscheidung der Oxidpartikel.
- Im technischen Prozeß spielen Keimbildungsvorgänge offenbar keine Rolle. Das Aufeinandertreffen von Schmelzenbereichen hoher Reaktandenkonzentration beim Vermischen führt zu hohen Übersättigungen und damit zu praktisch momentaner Keimbildung. Auf Reaktionsbedingungen mit sehr steilen Konzentrationsgradienten weisen metallographische Untersuchungen an tiefgeätzten Stahlproben hin, die entsprechend Bild 16 aufgelöste, clusterförmige Al_2O_3 -Wachstumsformen zum Vorschein bringen [19].

Ziehen wir ein Resumé, so stellen wir fest: Eberhard Schürmann und seinen Mitarbeitern war klar, daß im Volumen technischer Schmelzen thermodynamisches Gleichgewicht der Desoxidationsreaktion eingestellt ist, und die Kinetik gratis geliefert wird. Wir wissen heute, weshalb das so ist.

Wenden wir uns jetzt dem dritten Beispiel zu:

Reduktion von Eisenfeinerzen mit Wasserstoff und Methan in der Wirbelschicht

Betrachtet werden soll die Umsatzgeschwindigkeit bei der Reduktion von Eisenfeinerzen in der Wirbelschicht mit H_2 oder mit H_2/CH_4 -Gasgemischen. Als weitere Informationen über den technischen Prozeß (Eisencarbid-Verfahren) seien mitgeteilt:

Temperaturen um 600°C

Gesamtdruck 3 bis 4 bar

Partikelgröße $\leq 1\text{ mm}$

Produkt: festes, poriges und pyrophores Eisen, das zur Gewährleistung der Lagerfähigkeit heißbrikettiert werden muß
oder bei Einsatz von H_2/CH_4 -Gasgemischen festes, körniges und inertes Eisencarbid, das pneumatisch förderfähig ist.

Das Wirbelschichtverfahren hat attraktive Seiten: keine Agglomeration aufbereiteter Feinerze, kein Koksbedarf, Umsatz bei mittleren Temperaturen, Wasserdampf als umweltfreundliches, im Gaskreislauf kondensierbares Reaktionsprodukt. Direkt reduziertes Eisen (DRI) oder Eisencarbid sind als "Edelschrott" mit geringen Gehalten an Begleit- und Schadstoffelementen begehrte Einsatzmaterialien bei der Produktion von Stahlsondergütern im Elektrolichtbogenofen. Der Haken: Erdgas muß zu einem niedrigen Preis verfügbar sein. Dies ist der Fall z.B. in einigen Regionen Südamerikas, im nahen Osten; aber auch in Norwegen mit seinen ergiebigen Erdgaslagerstätten der Nordsee.

Das jetzt zu betrachtende Stoffsystem ist durchaus komplex aufgebaut [20]:

Es handelt sich um sechs feste Phasen:

Hämatit / Magnetit / Wüstit / Eisen / Kohlenstoff / Eisencarbid

und sechs gasförmige Komponenten

H_2 / H_2O / CO / CO_2 / CH_4 / Inertgas.

Die Gasphase besteht allerdings aus nur drei reaktiven Atomsorten:

Sauerstoff / Wasserstoff / Kohlenstoff.

Diese besondere Situation kann man sich nach einem Vorschlag von R. W. Gurry

[21] zunutze machen, um die Informationsdichte der thermodynamischen Gleichgewichtszustände im System Fe-O-H-C auf einfache Weise graphisch darzustellen. Als Leitgrößen werden die Atombrüche von Kohlenstoff und Sauerstoff gewählt, der von Wasserstoff ergibt sich zu eins.

In Bild 17 sind die Gleichgewichte für 500 °C und 600 °C und für einen Gesamtdruck von 1 bar wiedergegeben. In der Darstellung finden sich definierte Aufpunkte für die Gaskomponenten CH₄, H₂, H₂O, CO₂ und CO. Die Existenzbereiche der Festkörperphasen ergeben sich als Domänenflächen mit Grenzlinien für die Phasengleichgewichte zur Nachbarphase. Bemerkenswert ist die Linie für die Kohlenstoffaktivität gleich eins: Aus ihrem Verlauf folgt, daß das Eisencarbid Fe₃C eine metastabile Festkörperphase ist, die sich nur unter der Bedingung $a_c > 1$ bilden kann. Die in den beiden Teilbildern enthaltenen, thermodynamischen Daten gehen teilweise auf Forschungsergebnisse von Schürmann und Mitarbeitern zurück.

Nachdem die Phasengleichgewichte geklärt sind, stellt sich jetzt für die Wissenschaft und für die Technik die Frage, nach welchem Mechanismus und mit welcher Geschwindigkeit Hämatit - oder Magnetitfeinerz mit Wasserstoff oder H₂/CH₄-Gasgemischen zu metallischem Eisen oder zu Eisencarbid reduziert werden kann.

In Anbetracht der relativ niedrigen Temperaturen und unter Berücksichtigung der Feinkörnigkeit des Aufgabematerials kann man im vorhinaus prognostizieren, daß der Phasengrenzreaktion im Vergleich zu diffusiven Transportvorgängen eine besondere Bedeutung zukommen wird. Jedoch: Um welche Phasengrenzreaktion handelt es sich, wie ist ihr Mechanismus, wie groß ist ihre Geschwindigkeit, von welchen Einflußgrößen wird sie gesteuert, vor allem aber: wie soll sie gemessen werden? In bezug auf den letzten Punkt führten eigene Arbeiten zur Entwicklung der Heiztischmikroskopie, bei der das Wachstum reduzierter Phasen auf planen Oxidoberflächen in situ gemessen werden kann [22].

Bild 18 zeigt die Momentaufnahme einer wachsenden Eisenpartikel auf Magnetit.

Die Reduktion findet bei 550 °C mit Wasserstoff von 0,13 bar statt. Deutlich sichtbar ist ein radiales System von Makrospalten. Bei höherer Vergrößerung kommt ein sehr feines Mikroporensystem zum Vorschein. Das Wachstum des Eisens verläuft bemerkenswerterweise linear mit der Zeit. Es folgt, daß der Sauerstoffausbau in der Berührungslinie zwischen den drei Phasen Oxid/Eisen/Gasphase vonstatten geht. Linienhafte Reaktionen sind lange Zeit auf Skepsis gestoßen; auf der Basis der Mandelbrod-Theorie der Fraktale [23] haben sich die Zweifel aber weitgehend gelegt. Außerdem stellte sich heraus, daß die Reaktionsordnung der Phasengrenzreaktion in bezug auf Wasserstoff gleich ein halb ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Phasengrenzreaktion ist deshalb wahrscheinlich [20, 24] als $\left(\text{H}_{\text{ad}} + \text{Oxid} \longrightarrow \text{OH}_{\text{ad}} + \text{Metall} \right)$ zu formulieren.

Zwei weitere Bemerkungen sollen die obigen Schlußfolgerungen auf der Basis experimenteller Befunde verständlicher machen:

- Wie sich die Eisenpartikel lateral auf der Oberfläche ausbreitet, so wächst sie, wie metallographische Querschliffe zeigen, auch in die Tiefe des Oxids, d.h. halbkugelförmig. Wegen der porigen Metallphase sind also Gasdiffusionsvorgänge ausreichend schnell; sie bestimmen nicht die Reduktionsgeschwindigkeit.
- Auf der Basis der Untersuchungen von Grabke und Mitarbeitern [25] ist festzustellen, daß die Geschwindigkeit des Sauerstoffausbaus aus der Oxidoberfläche ohne Kontakt mit Eisen um mehrere Zehnerpotenzen langsamer verläuft als bei Anwesenheit der Eisenphase. Eisen beschleunigt also seine eigene Reduktion. Der vorliegende autokatalytische Effekt ist darauf zurückzuführen, daß molekularer Wasserstoff auf Eisen zu atomarem Wasserstoff gespalten wird.

Katalytische Effekte sind empfindlich gegenüber Störeinflüssen. Hier stellt sich nun leider heraus, daß das sehr schnelle Wachstum von Eisen bei Einwirkung von Wasserstoff durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf nachhaltig beeinträchtigt wird. Der Effekt geht aus Bild 19 hervor: 6 Vol.-% Wasserdampf im Gasgemisch setzen die Reaktionsgeschwindigkeit um rd. den Faktor 100 auf so niedrige Werte

herab, daß der Umsatz bereits weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht praktisch zum Erliegen kommt. Ursache für den Blockade-Effekt ist offensichtlich die Adsorption von Wasserdampfmolekülen in den Wachstumskinken des Eisens, das damit örtlich seine autokatalytische Eigenschaft verliert [20], [24].

Im Lichte dieser wissenschaftlichen Erkenntnisse sei nun der Umsatz von Magnetit-Feinerz mit Wasserstoff in der Wirbelschicht betrachtet. Wasserstoff im Eingangsgas des Reaktors setzt sich mit hoher Geschwindigkeit in nur geringer Oxidschichthöhe zu metallischem Eisen und Wasserdampf um, wobei die Wasserstoffausnutzung, wie oben gezeigt, reaktionskinetisch bedingte Grenzen nicht überschreiten kann. Die Wirbelschicht verhält sich nach Bild 20 quasi wie ein Gleichgewichtsreaktor: Bei Erhöhung des Wasserstoffangebotsstroms steigt die Umsatzgeschwindigkeit linear an; die Abgaszusammensetzung bleibt jedoch unverändert und liegt nahe dem $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}/\text{Fe}$ -Gleichgewicht im Domänengebiet des Eisens [26].

Wenn wir uns jetzt der Bildung von Eisencarbid zuwenden, so handelt es sich um die Diskussion von Versuchsergebnissen an einer Laborwirbelschicht, die mit einem H_2/CH_4 -Gasgemisch definierter Kohlenstoffaktivität fluidisiert wird. Aufgabematerial ist jetzt nicht feinkörniges Eisenoxid, sondern zuvor reduziertes metallisches Eisen in entsprechender Körnung. Der Reaktionsumsatz wird nach gravimetrischen und gasanalytischen Methoden gemessen [26].

Bild 21 zeigt zwei Umsatzkurven. Im ersten Fall ist die Kohlenstoffaktivität mit 1,37 im Anströmgas zu gering, um die Bildung von Eisencarbid zu gewährleisten. Auf dem Eisen scheidet sich infolgedessen Kohlenstoff ab. Im zweiten Fall jedoch mit einer Kohlenstoffaktivität von 10,9 im Gasgemisch reagiert Methan weit ab vom thermodynamischen Gleichgewicht an Eisen unmittelbar zu Eisencarbid; der Umsatz ist stöchiometrisch. Nach Abschluß der Fe_3C -Bildung durchströmt das Gasgemisch die Apparatur unverändert in seiner Zusammensetzung; Fe_3C besitzt keine katalytische Effektivität, um das hochstabile Methan zu spalten. Wenn dem Eingangsgas geringe Wasserdampfgehalte zugemischt werden, zeigt sich nach Bild

22 wiederum der fatale Hemmeffekt dieser Gaskomponente. [27] Auch hier werden Reaktionsplätze durch Wasserdampfadsorption blockiert und damit dem Umsatz entzogen. Generell kann man also anmerken, daß Wasserdampf dafür sorgt, daß die Bäume der Wasserstoff-Metallurgie nicht in den Himmel wachsen.

Was bedeuten diese Forschungsergebnisse für die metallurgische Technik? Diese Frage sei mit einer Situationsbeschreibung anhand von Bild 23 beantwortet [28]: Das amerikanische Unternehmen NUCOR Steel hat in Trinidad eine einstufige Wirbelschichtanlage zur Erzeugung von Eisencarbid mit einer Nennleistung von 320 000 jato errichtet. Trotz zahlreicher Nachrüstungen wurde die Nennleistung nie erreicht, das Reaktionsprodukt war nicht Fe_3C sondern kohlenstoffhaltiges Eisen. Die Anlage steht vor der Stilllegung und dem Abriß.

Wo liegt der Fehler?

In einem einstufigen, kontinuierlichen Prozeß führt die Umsetzung von Wasserstoff mit dem Oxid zu so hohen Wasserdampfgehalten, daß die Carbidbildung weitgehend unterdrückt ist. Die Lösung des Problems kann nur sein, den Prozeß zweistufig auszulegen. In der ersten Stufe wird das Oxid zu metallischem Eisen reduziert, in der zweiten, sauerstofffreien Stufe wird das Eisen zu Carbid umgesetzt. Genau dieses Konzept der Grundlagenforschung wird jetzt vom einschlägigen Anlagenbau weiter verfolgt.

Resumé

Die drei Beispiele dieses Vortrags zeigen, daß sehr große Umsatzgeschwindigkeiten in metallurgischen Reaktoren zu erzielen sind, wenn Phasen im Zustand hoher Dispersität turbulent und intensiv durchmischt werden. Im ersten Beispiel der Entgasung von Stahlschmelzen war die Zielgröße "Blasendurchmesser unter 1 mm" durch technische Maßnahmen nicht ohne weiteres einstellbar. Im zweiten Beispiel der Desoxidation stellten sich Partikelgrößen unter $100\ \mu\text{m}$ gewissermaßen "von allein" ein. Im dritten Beispiel der Wirbelschichtreduktion war die obere

Korngröße von rd. 1 mm durch die Erzaufbereitung vorgegeben. Soweit zu den Abmessungen der dispersen Phase. Nun zu deren Anzahldichte: Bei 100 cm^{-3} wird der Umsatz technisch interessant; bei 1000 cm^{-3} laufen transportgesteuerte Reaktionen sehr schnell ab; bei 10^5 cm^{-3} sind thermodynamische Gleichgewichtszustände in Sekunden nahezu eingestellt.

Unter den letzten Bedingungen wird der Reaktionsumsatz vom Zustrom der Reaktanden bestimmt. Der Reaktor wird zum Quasi-Gleichgewichtsreaktor, die Kinetik zur Gleichgewichtskinetik. Dieser komplexe Sachverhalt hat die wissenschaftliche Diskussion zwischen Metallurgie und Verfahrenstechnik nicht gerade erleichtert. In langen Zeitphasen war sie durch Mißverständnisse geprägt. Auch Eberhard Schürmann war ein schwieriger Diskussionspartner auf diesem Gebiet. Hellsichtig und intuitiv hat er aber erfaßt, daß Gleichgewichte in der Prozeßtechnik eine höhere Dimension haben können als die Dimension der thermodynamischen Stoff- und Phaseneigenschaften allein. So verdanken wir ihm und seinen Mitarbeitern einen reichen Fundus an Kenntnissen über Gleichgewichtszustände metallurgischer Systeme bei hohen Temperaturen, auf den wir auch in Zukunft angewiesen sein werden.

Zum Abschluß der Ausführungen sei nochmals zum Konverterprozeß zurückgekehrt. Der große Gasdurchsatz und die stark exotherme Reaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und gelöstem Kohlenstoff führt zu einem aufgeschäumten, emulgierten und dispergierten Systemzustand. Das Abgas weist mit rd. 90 % CO und 10 % CO_2 praktisch Gleichgewichtszusammensetzung auf hinsichtlich des momentanen Kohlenstoff- und Sauerstoffgehaltes der Metallschmelze. Umfangreiche Untersuchungen haben ergeben, daß der Sauerstoffstrom weit über die heute realisierten Werte erhöht werden kann, ohne daß sich in der Reaktionsordnung etwas ändert. Die Umsatzgeschwindigkeit ist danach also beliebig beschleunigbar.

Warum hat man diesen Weg in der Technik nicht schon längst beschritten? Die Antworten erscheinen trivial:

- weil der Konverter geflutet wird und überläuft

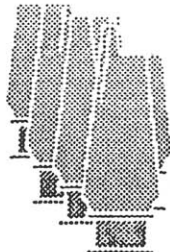

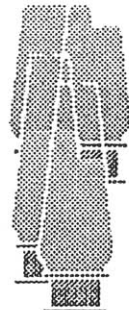
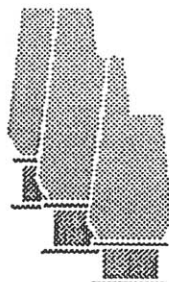
- weil grobstückiger Schrott nicht mehr aufgelöst wird
- weil die Staubproduktion nicht mehr zu beherrschen ist.

Unter Anknüpfung an den letzten Punkt sei das in den vergangenen Jahren mit viel Elan und noch mehr Finanzen bis in den 15 t h^{-1} Pilot-Maßstab entwickelte Hismelt-Verfahren betrachtet [29]. Ohne auf die Einzelheiten des Bildes 24 einzugehen, sei darauf hingewiesen, daß pro Tonne Roheisen als Produkt das Abgas mit rd. $0,120 \text{ t}$ Staub beladen ist. Staub als disperse Phase, Dispersität als Verfahrensergebnis. Hier werden Grenzen erreicht, die die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in Frage stellen. Die Leistungsgrenzen der Prozesse auszuloten, ist in der Tat eine Zukunftsaufgabe, um die sich die Metallurgen intensiv werden kümmern müssen.

Schrifttum (Literatur)

- [1] Schulz, E.:
Handelsblatt-Konferenz, 18.10.1994, Düsseldorf
- [2] Geller, W.:
Z. Metallkd. 35 (1943), Nr. 11, S. 213/17
- [3] Pluschkell, W.:
3. Duisburger Recycling Tage, 39 (1988), S. 233/56
- [4] Ebner, G.; Pluschkell, W.:
steel res. 56 (1988) No. 10, p. 513/18
- [5] Szekely, J.; Martins, G.P.; Fang, S.D.:
VDI-Berichte Nr. 182 (1972) S. 13/22
- [6] Xie, Y.; Orsten, S.; Oeters, F.:
ISIJ Int. 32 (1992), No. 1, p. 66/75
- [7] Higbie, R.:
Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 31 (1935), S. 365/89
- [8] Pleier, S.:
Diss. TU Clausthal, 21.12 1998
- [9] Nilles, P.; Dauby, P.; Claes, J.:
Met. Soc.. Book 197 (1979), p. 60/62
- [10] Pluschkell, W.; Redenz, B.; Schürmann, E.:
Arch. Eisenhüttenwes. 52 (1981) Nr. 3, S. 85/90
- [11] Ham, F.S.:
J. Phys. Chem. Solids 6 (1958), p. 335
- [12] Pluschkell, W.:
U. A. phys. Chem. VDEh Düsseldorf, 12.11.1976
- [13] Nernst, W.:
Z. Elektrochem. 6 (1899/1900), S. 41/43
- [14] Hund, F.:
Z. phys. Chem. 199 (1952) S. 142/51
- [15] Wagner, C.:
Naturwissenschaften 31 (1943) S. 265/68

- [16] Pluschkell, W.:
Stahl und Eisen 99 (1979) Nr. 8, S. 398/411
- [17] Pluschkell, W.; Engell, H.-J.:
Z. Metallkde 56 (1965) Nr. 7, s. 450/52
- [18] Olette, M.; Gatellier, C.; Torsell, K.:
Berg.- und Hüttenm. Monatshefte 113 (1968) Nr. 11, S. 484/92
- [19] Rege, R.A. et al.:
Met. Trans. AIME 1 (1970), p. 2652/53
- [20] Schulz, M.:
Diss. TU Clausthal, 17.09.1996
- [21] Gurry, R.W.:
Trans AIME 188 (1950) p. 671/87
- [22] Pluschkell, W.; Yoshikoshi, H.:
Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), Nr. 8, S. 715/21
- [23] Peitgen, H.-O.; Saupe, D.:
The Science of fractal images, Springer Verlag 1988
- [24] Pluschkell, W.; Sarma, B.V.S.:
Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974) Nr. 1, S. 23/31
- [25] Gala, A.; Grabke, H.-J.:
Arch. Eisenhüttenwes. 43 (1972) Nr. 6, S. 463/69
- [26] Gronebaum, R.-H.:
Diss. TU Clausthal, 27.01.1998
- [27] Gronebaum, R.-H.; Pluschkell, W.:
Pre-Reduced Iron and Europe, Conf. Mailand, 23./24.09.1996
- [28] Steffen, R.; Lungen, H.B.:
Stahl und Eisen 114 (1994) Nr. 6, S. 85/91
- [29] Cusack, B.L.; Hardie, G.J.; Burke, P.D.:
2nd Europ. Ironmaking Conf., Glasgow 1991

Jahr	1960	1980	1990	1994
				
Hochöfen	31	15	10	4
Kapazität in Mio. t/Jahr	10	13,9	12,1	10,1

Hochöfen bei Thyssen Stahl
(nach Schulz, E.: Handelsblatt-Konferenz 18.10.1994, Düsseldorf)

Reaktor	Prozeß	Produkt	Leistung (t je Tag)	Reaktor- volumen (m ³)	Raum-Zeit- Ausbeute (t m ⁻³ h ⁻¹)
Hochofen	Reduktion	Flüssiges Roheisen (Vormetall)	12 000	3 800	0.13
LD-Konverter	Oxidation (Frischprozeß)	Flüssiger Rohstahl	9 000	280	1.3
Sekundärmet. Station	Raffination	Fertigstahl (flüssig)	9 000	45	8.3
Brammen- Stranggieß- anlage	Erstarrung	Brammen	8 000	50 (0,6)	6,7 (555)

Raum-Zeit-Ausbeuten metallurgischer Reaktoren

I

Reaktion unter Beteiligung der Phasen Gas / Metallschmelze

Raffination bei transitorischem Phasenkontakt
Entzinkung von Stahlschmelzen

II

Reaktion unter Beteiligung der Phasen Metallschmelze / Festkörper

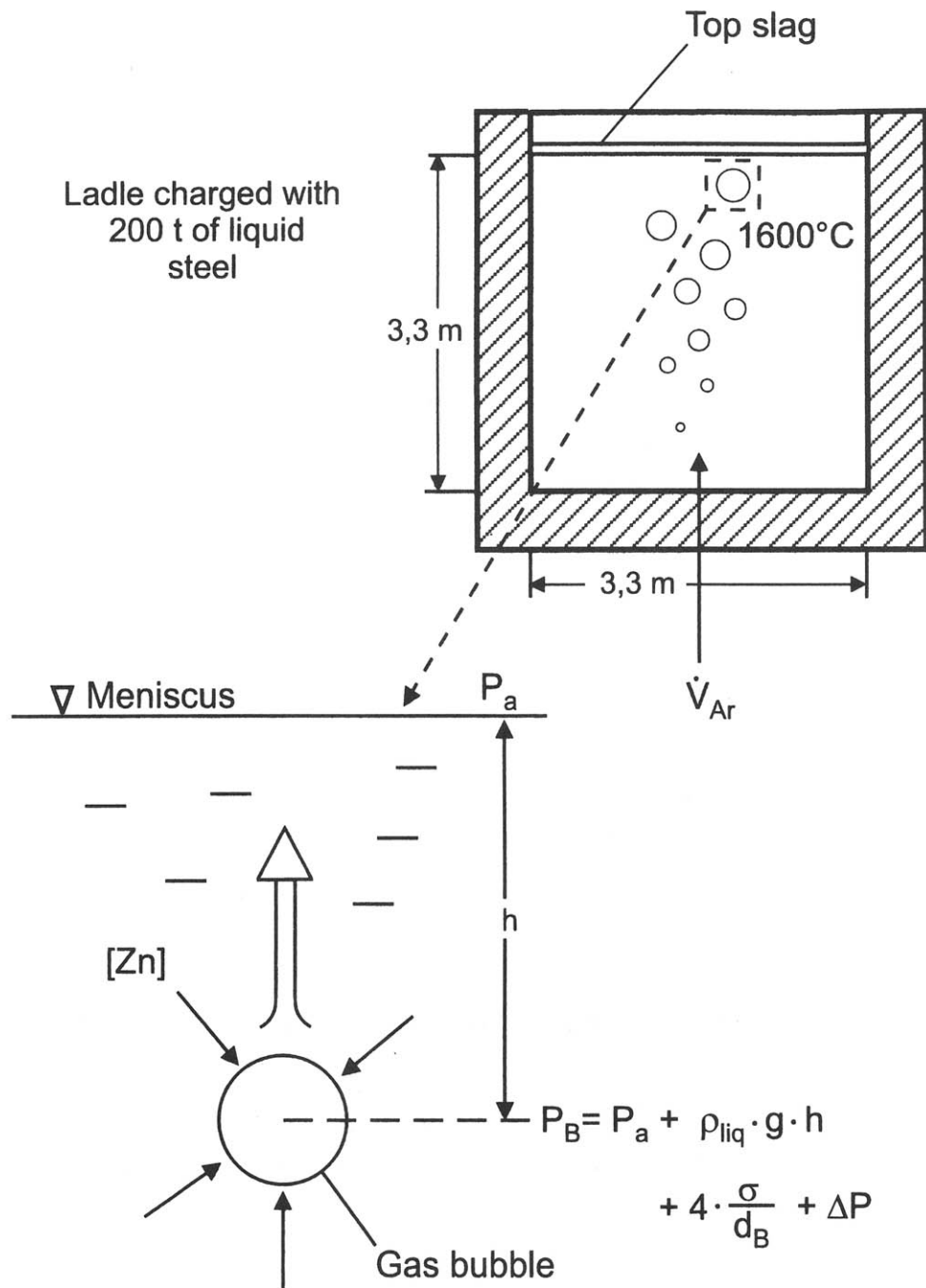
Ausfällung von Oxiden in nicht umkehrbarer Reaktion
Desoxidation von Stahlschmelzen mit Aluminium

III

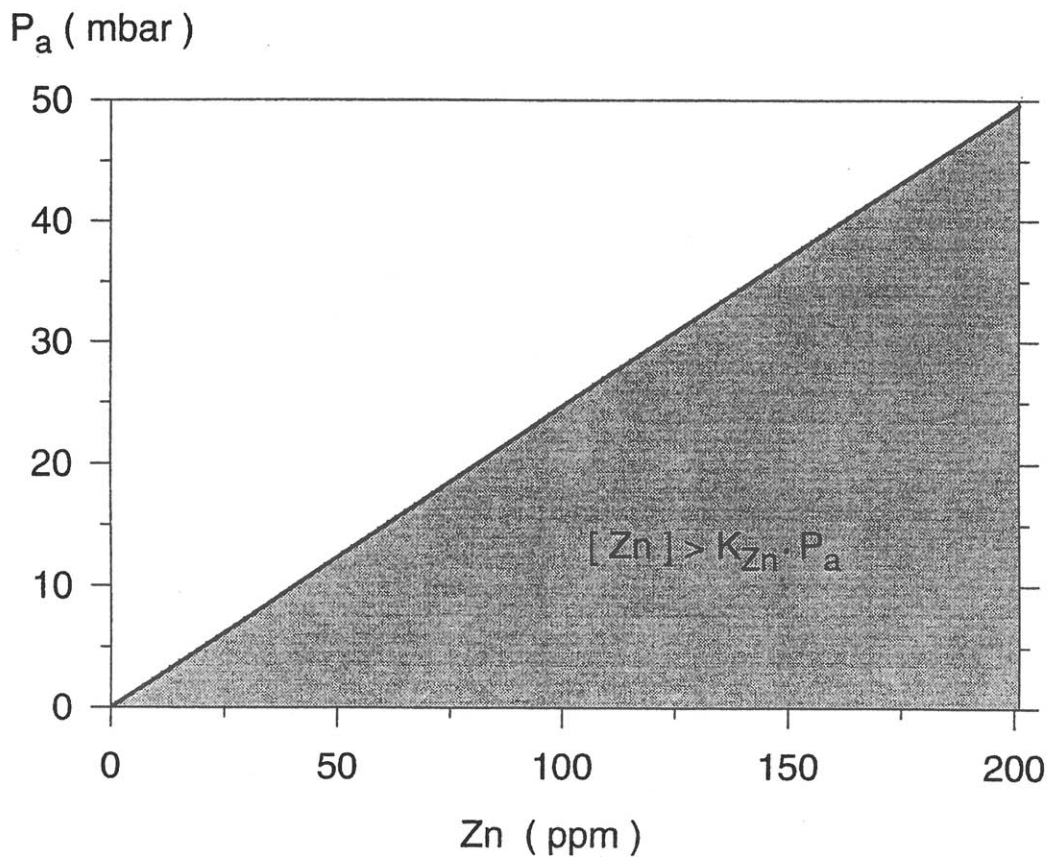
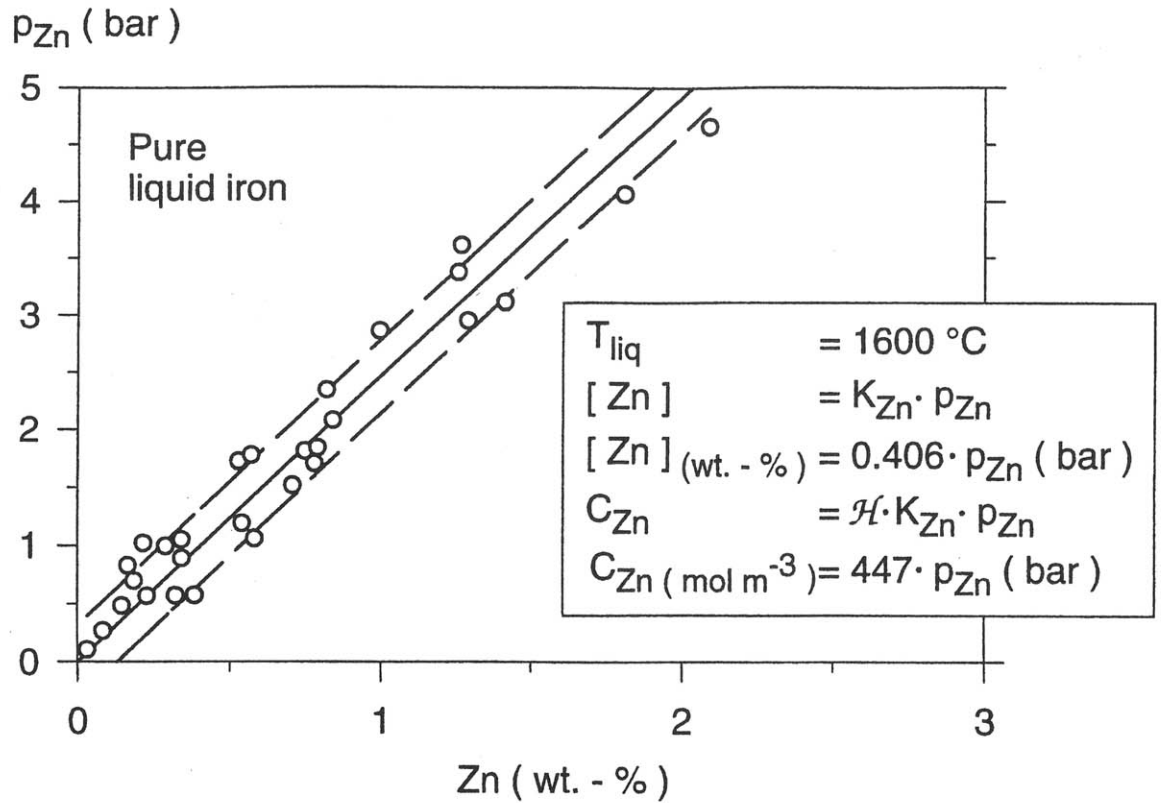
Reaktion unter Beteiligung der Phasen Festkörper / Gas

Gasreduktion von Schwermetalloxiden
Reduktion von Eisenfeinerz in der Wirbelschicht

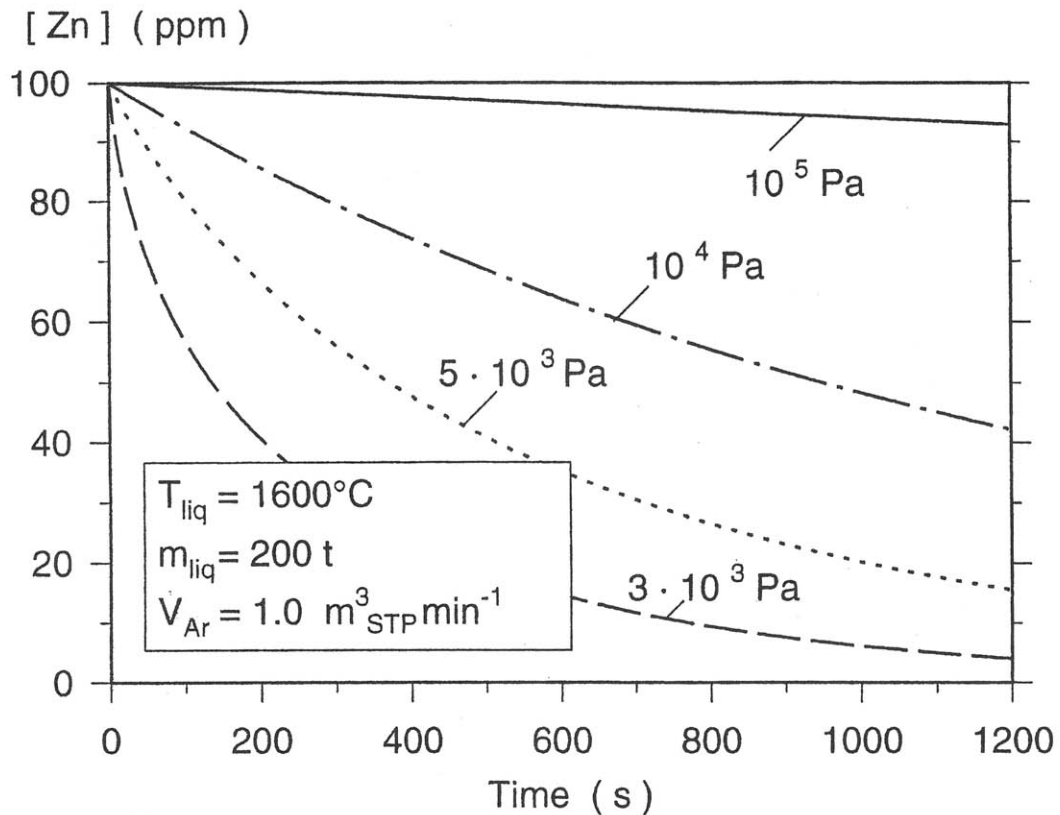
Typen metallurgischer Reaktionen und Prozesse



Mass transfer into gas bubbles rising in liquid steel
(Transitory phase contact)



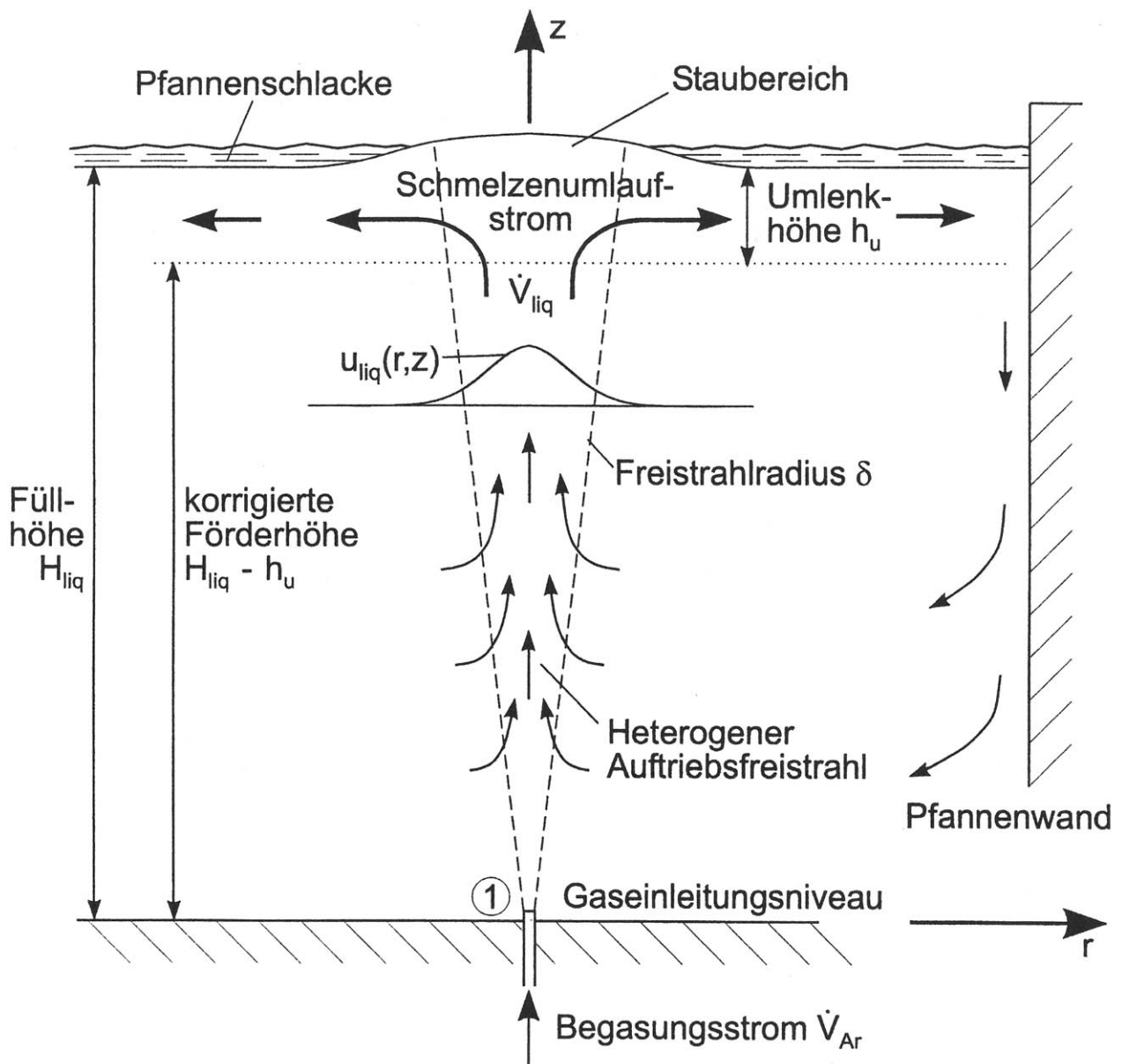
Zinc dissolution equilibrium in liquid iron
and resulting zinc boiling domain



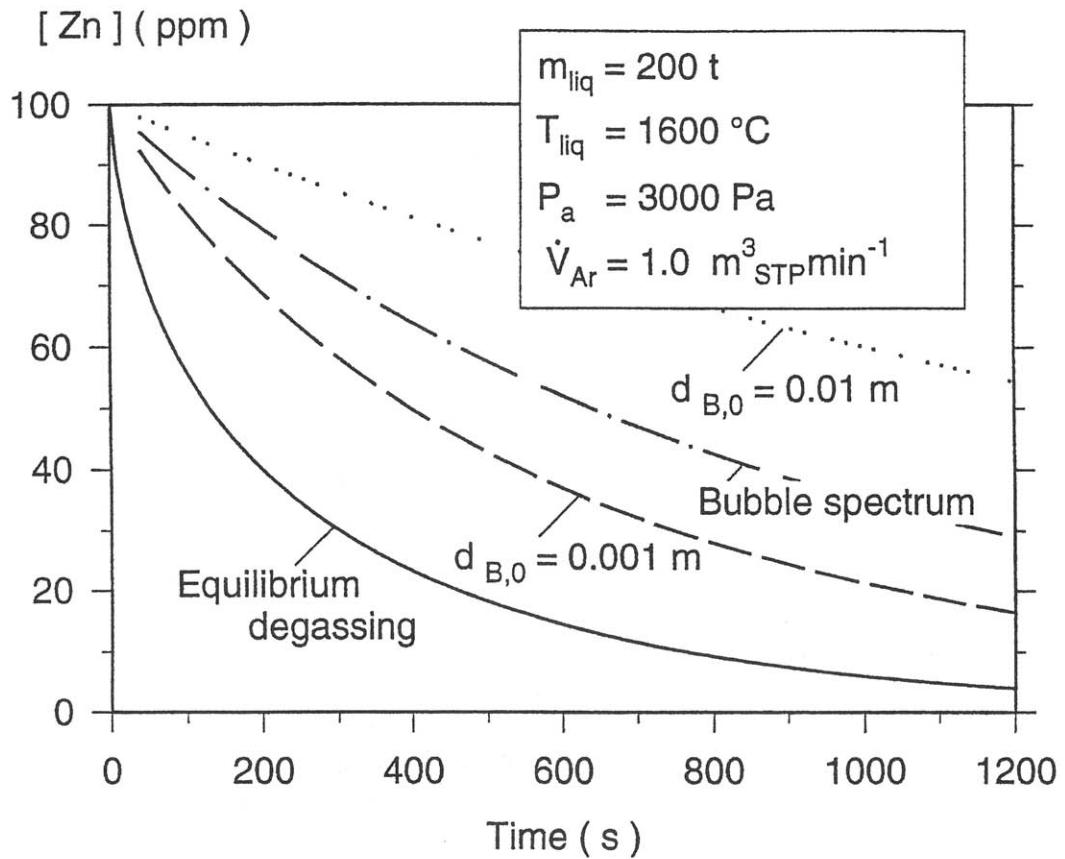
Basic equation (Geller, W.; 1943)

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{\dot{V}_{g,STP}}{\tilde{V} \cdot V_{liq}} \cdot \left(\frac{c_i}{\mathcal{H}_i \cdot K_i \cdot P_a - c_i} \right)$$

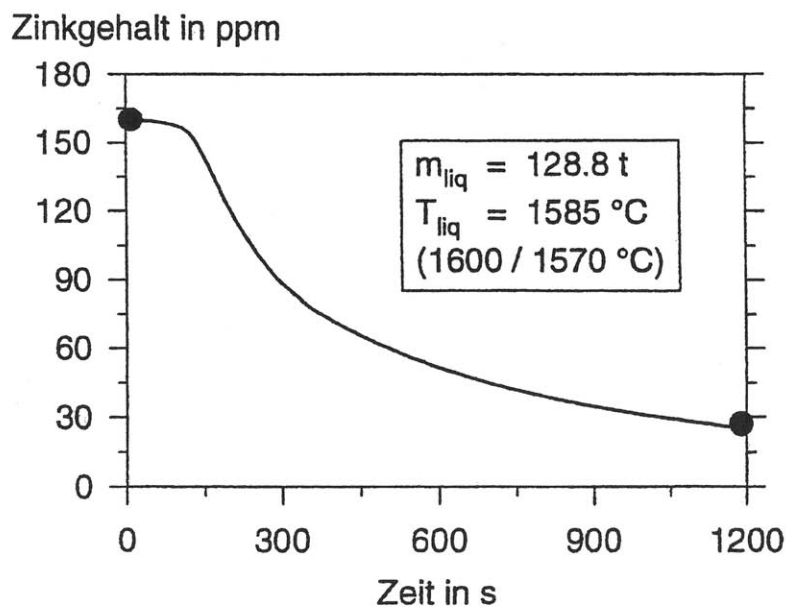
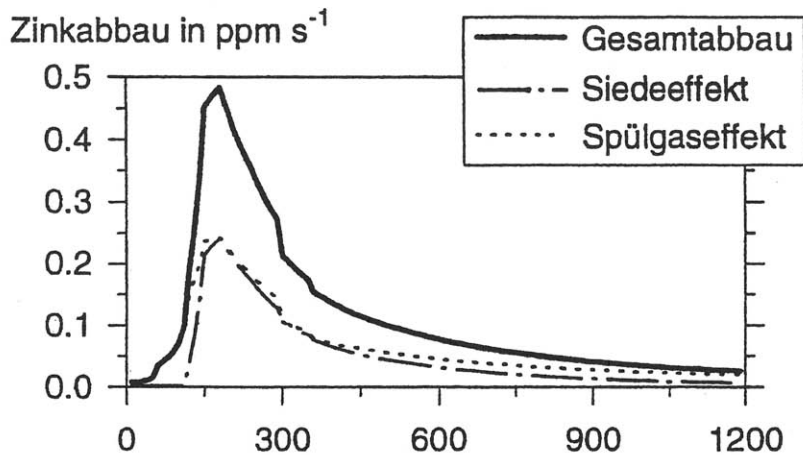
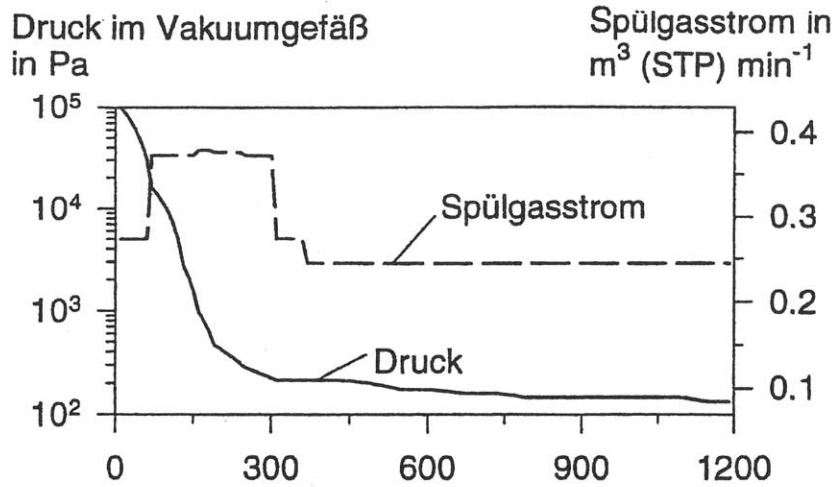
Zinc removal from liquid steel under thermodynamic and hydrodynamic equilibrium conditions
(transitory phase contact)



Axialsymmetrischer Auftriebsfreistrah in Metallschmelzen

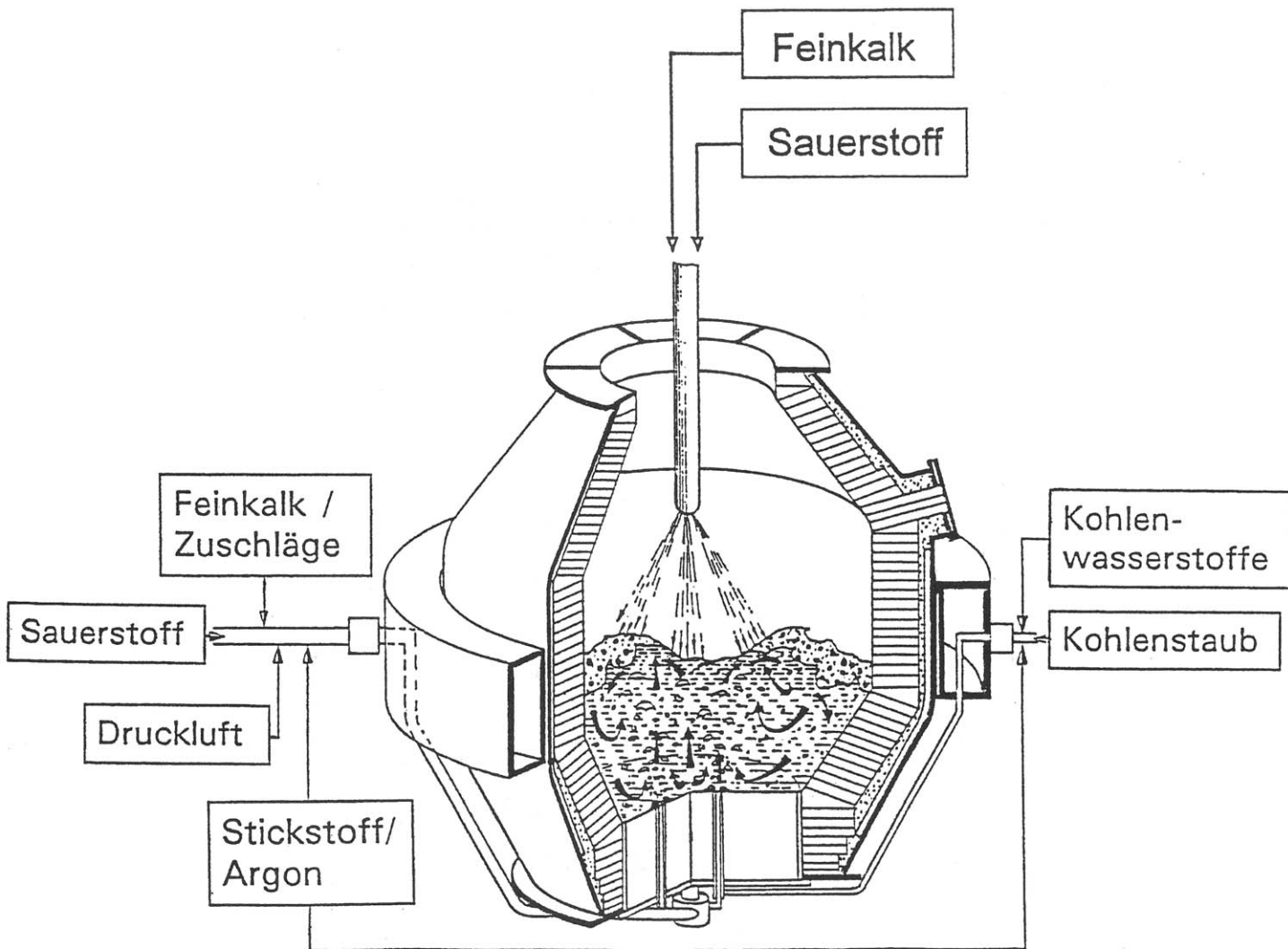


Kinetically controlled zinc refining
in comparison to equilibrium degassing

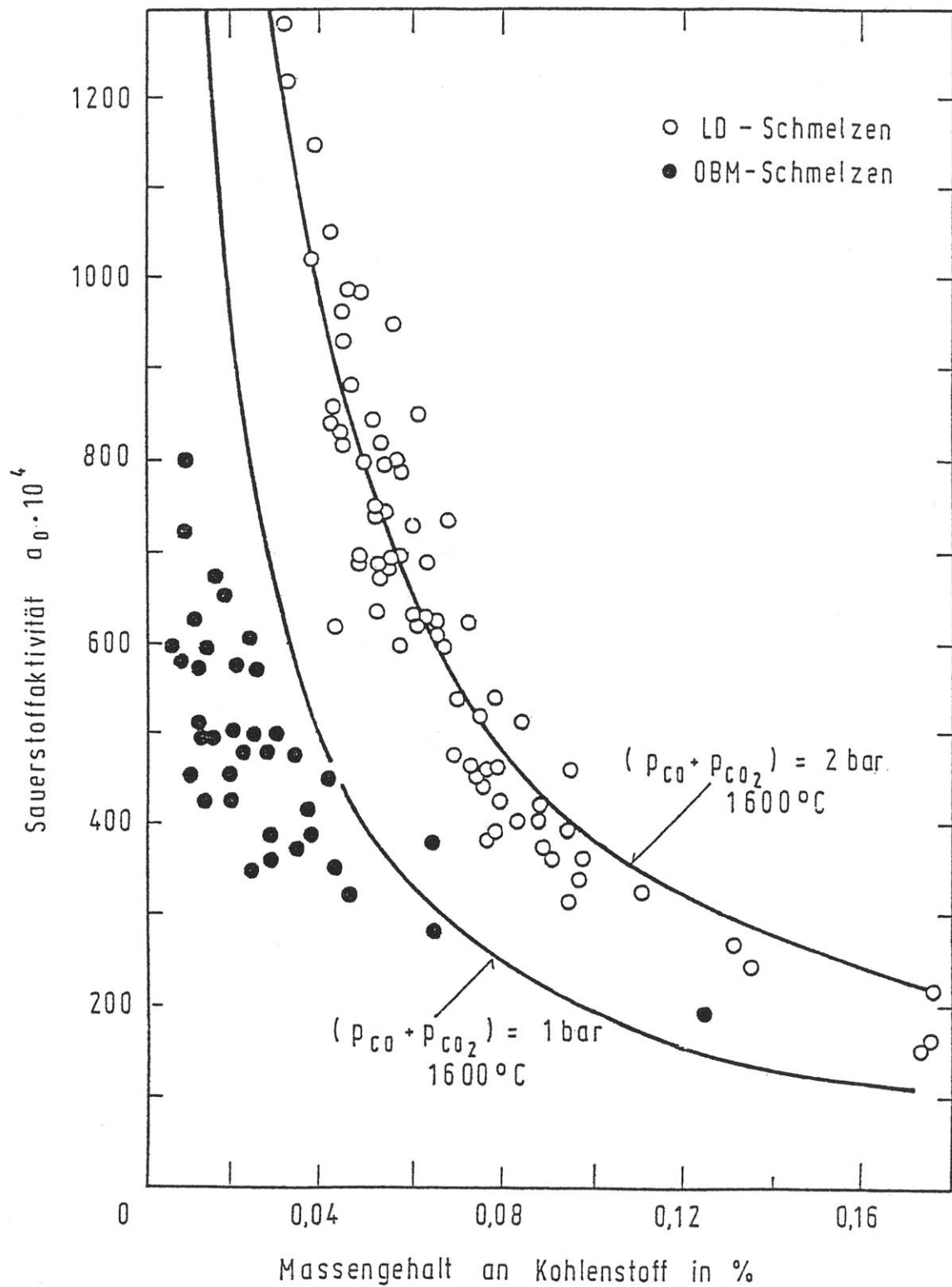


Entzinkung von Stahlschmelzen im technischen Entgasungsprozeß

(Vergleich von Betriebsdaten mit berechnetem Entzinkungsverlauf)

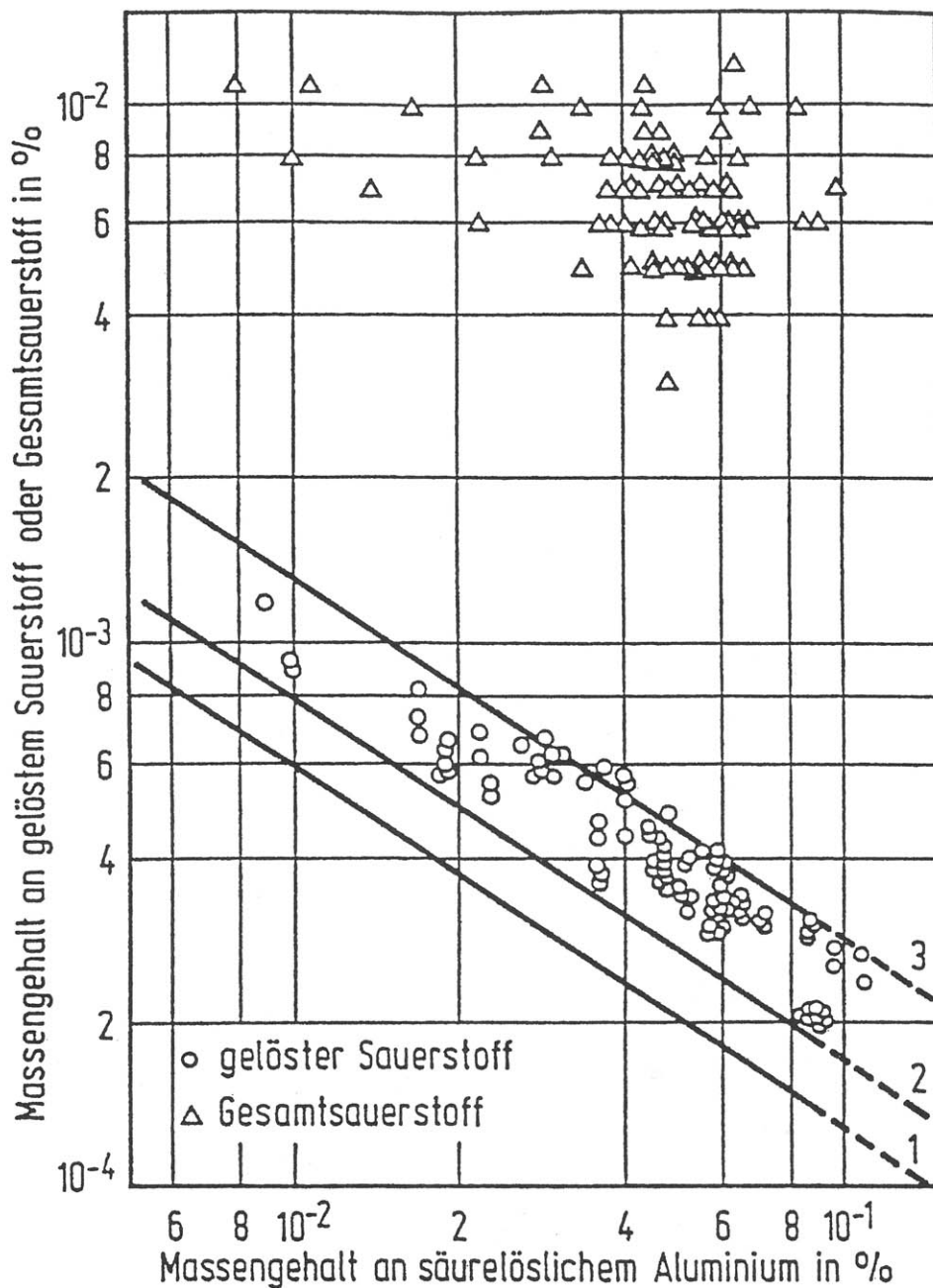


Schematische Darstellung der Konverterverfahren zur
Rohstahlerzeugung
(Klöckner-CRA-Firmenschrift 1984)



Ergebnisse elektrochemischer Sauerstoffmessungen in LD- und OBM-Schmelzen

(Nilles, P.; Dauby, P.; Claes, J.: The Metal Society Book 197 (1979), S.60/62)



[O]/[Al]/(α -Al₂O₃)- Gleichgewicht, 1600 °C

1 nach N.A.Gokcen und J.Chipman

2 nach D.Janke und W.A.Fischer

3 nach A.Jacquemot, C.Gatellier und M.Olette

Sauerstoffgesamtgehalt und Sauerstoffaktivität in aluminiumberuhigten Stahlschmelzen geringen Kohlenstoffgehaltes

(Pluschkell, W.; u.a.: Stahl u. Eisen 100 (1980) Nr.24, S.1450/1457)

Einzeleffekte bei der Desoxidation von Metallschmelzen

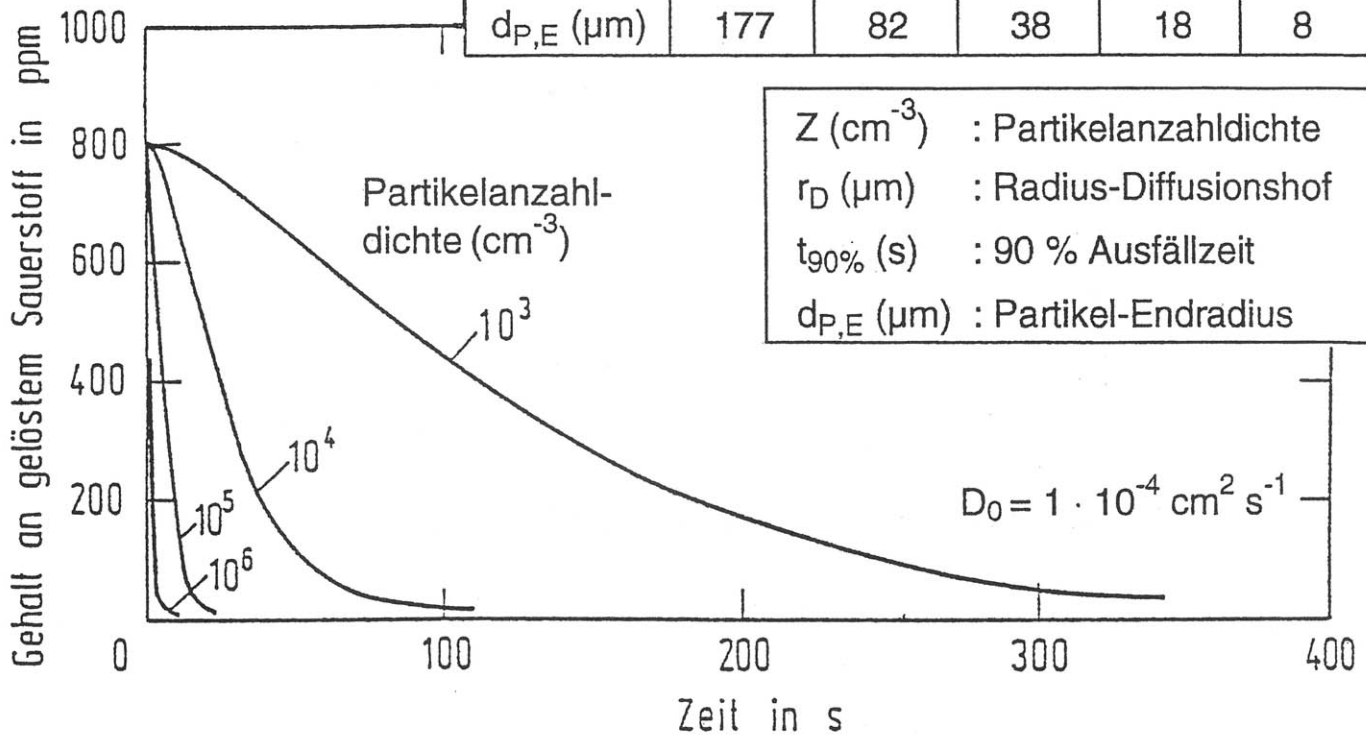
1. Auflösung und Einmischung des Desoxidationsmittels
 2. Oxidkeimbildung
 3. Wachstum der Oxidpartikel unter Ausfällung von gelöstem Sauerstoff
-

4. Koagulation durch Stoßprozesse, Agglomeration
 5. Schwereseigerung und Flotation der Einschlüsse
 6. Abscheidung der Oxidpartikel in der Schmelzengrenzfläche
-

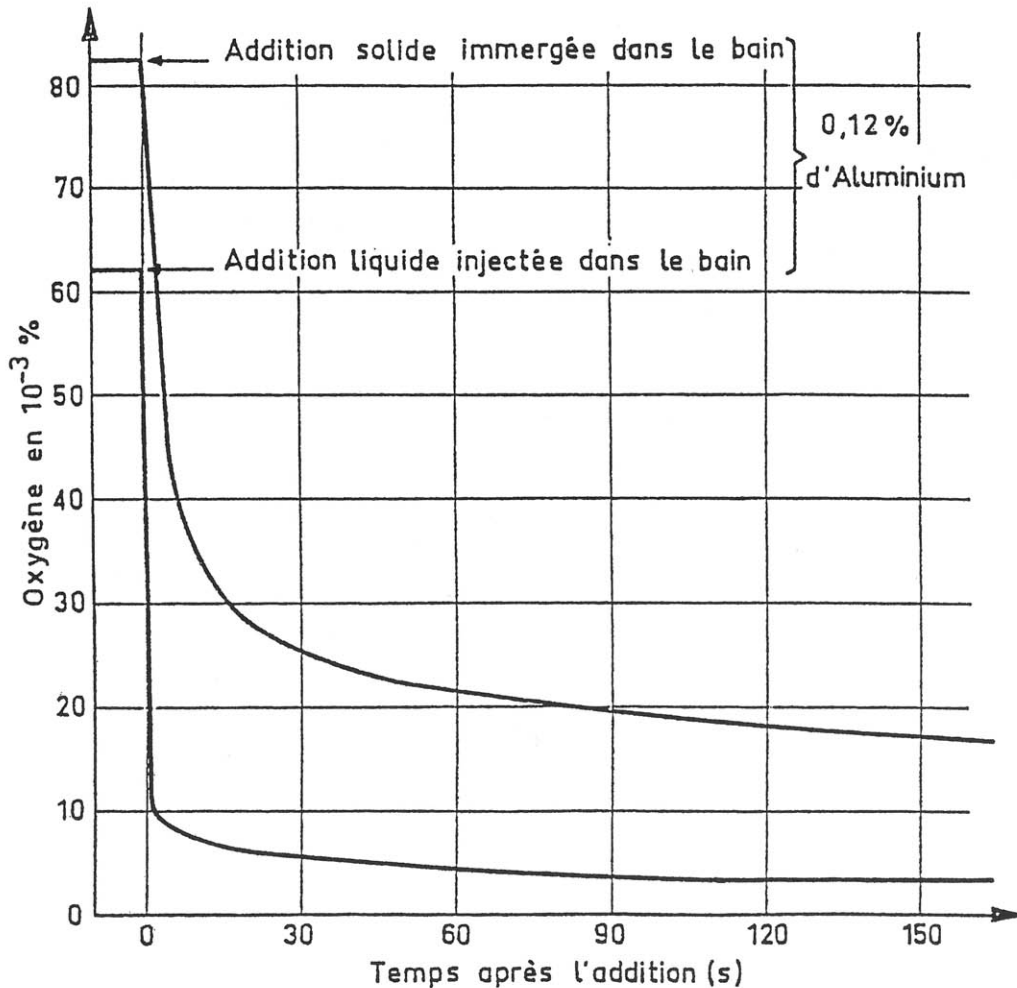
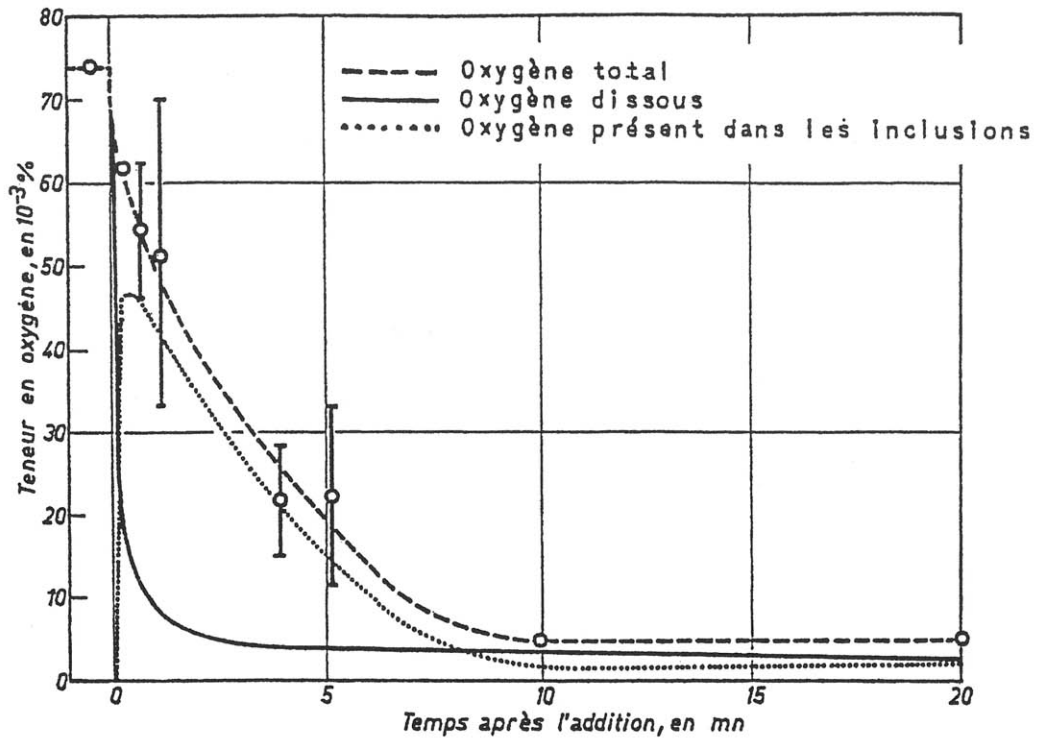
7. Partikelauflösung infolge "Ostwald-Reifung"
-

Kinetik der Desoxidation

$Z \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7
$r_D \text{ (}\mu\text{m)}$	620	288	134	62	29
$t_{90\%} \text{ (s)}$	270	58	13	3	0,6
$d_{P,E} \text{ (}\mu\text{m)}$	177	82	38	18	8



Diffusionsbestimmtes Wachstum von Oxidteilchen
 (Pluschkell, W.: U. A. Phys. Chem.; VDEh, Düsseldorf, 12.11.1976)

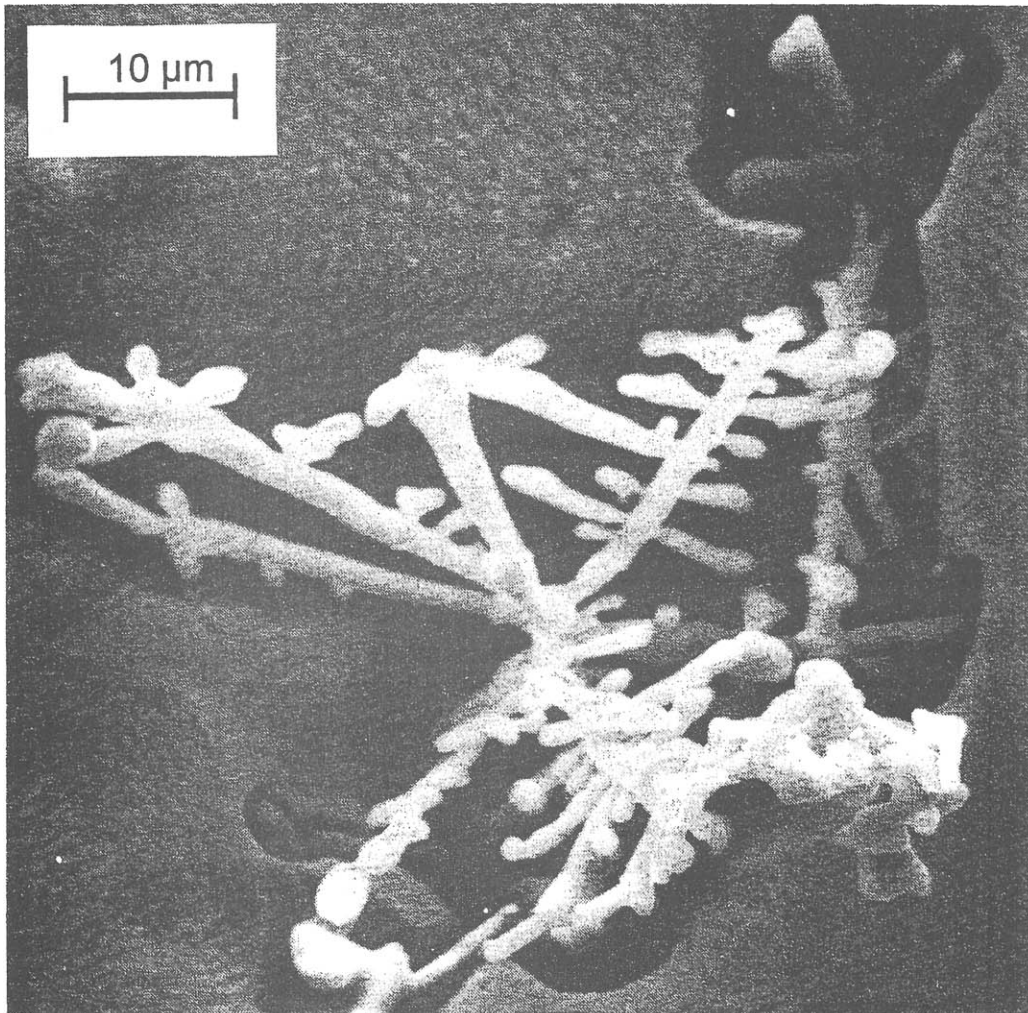


Desoxidation von Stahlschmelzen mit Aluminium

(Olette, M.: IRID, C.I.T. n° 9, 1973)

(Olette, M.; Gatellier, C.; Torsell, K.:

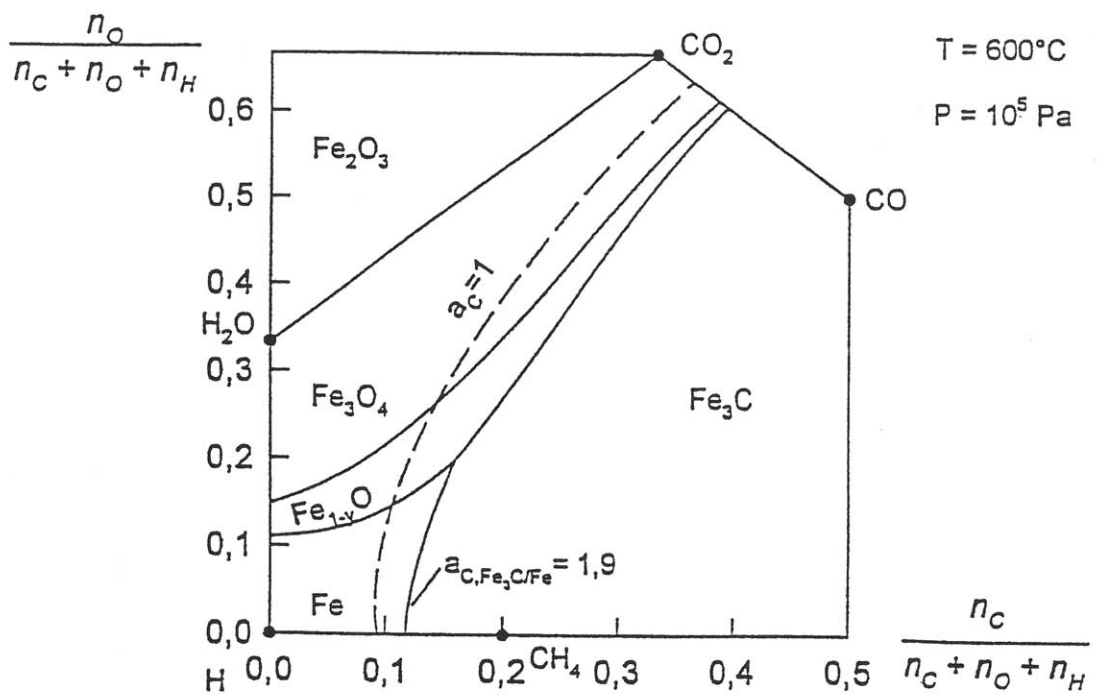
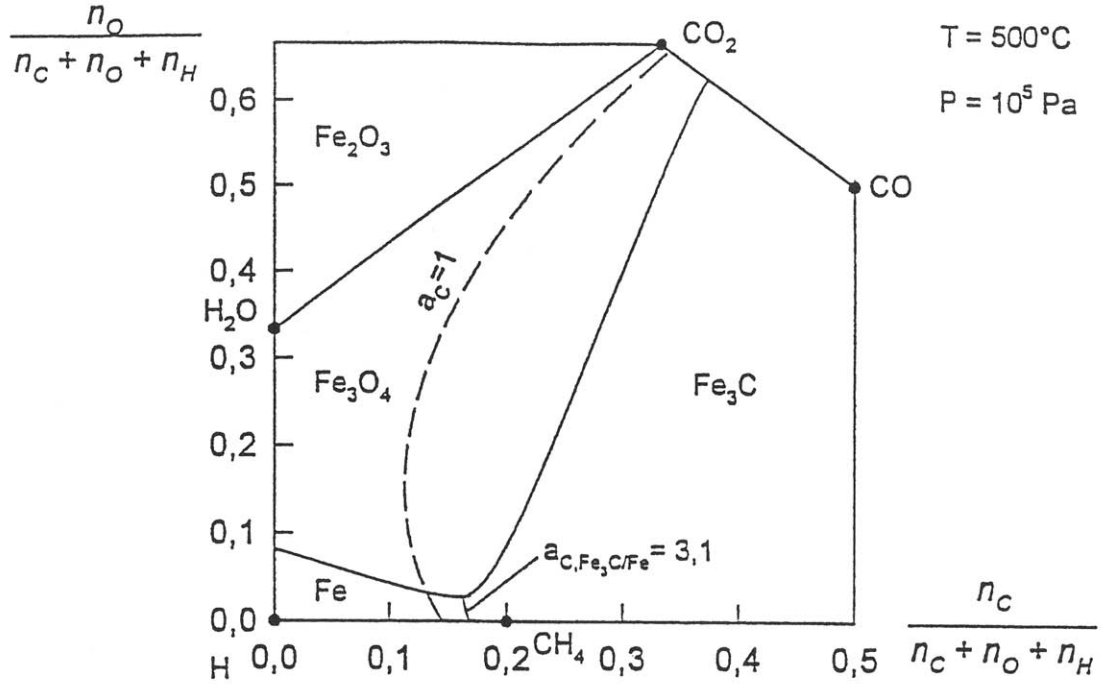
Berg. und Hüttenm. Monatshefte 113 (1968) Nr. 11, S. 484/492)



Tonerde-Cluster in Stahl (Gußzustand)

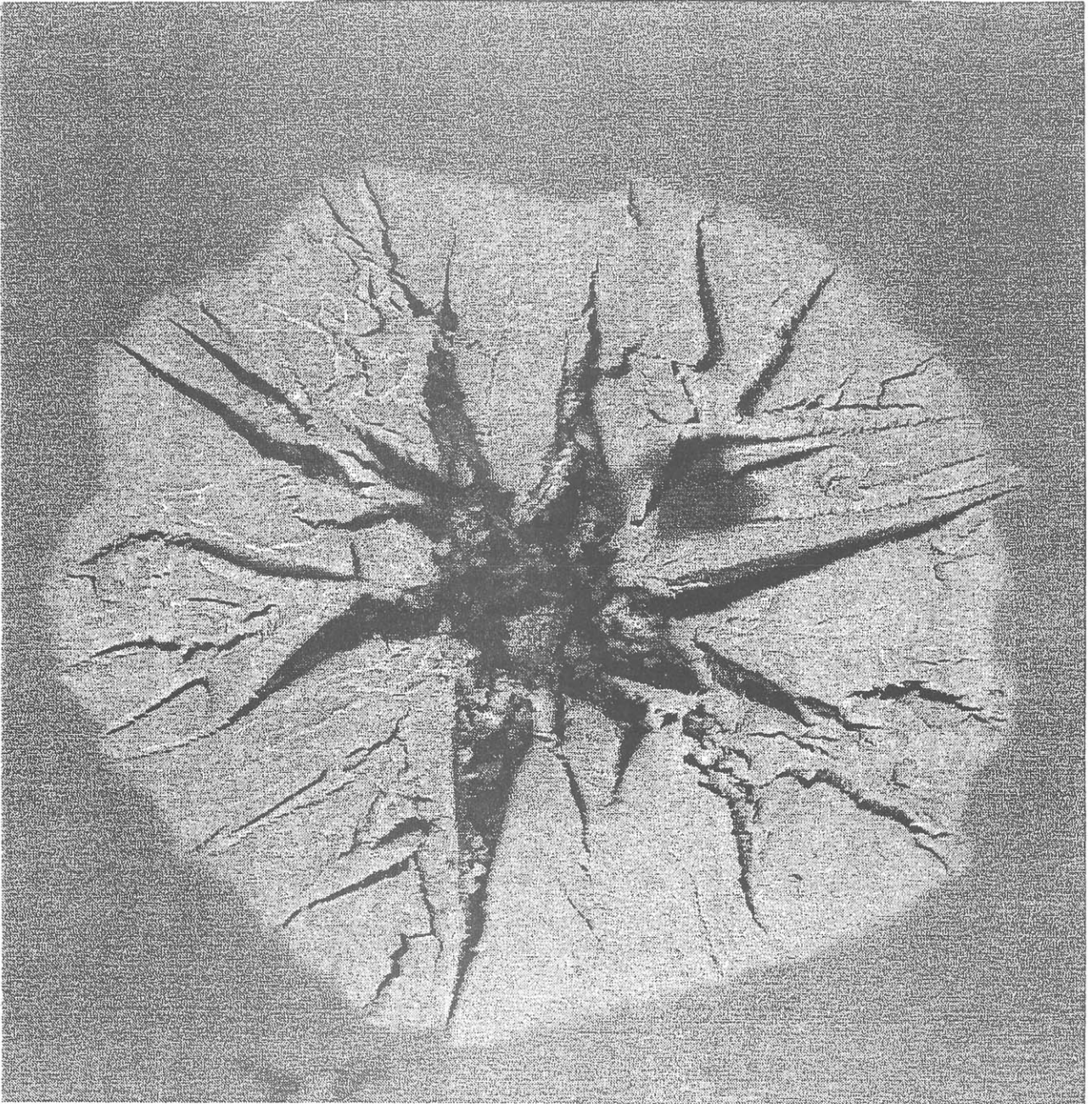
Tiefätzung, REM-Aufnahme

(Rege, R.A. et. al.: Met. Trans. AIME 1 (1970), p. 2652/53)

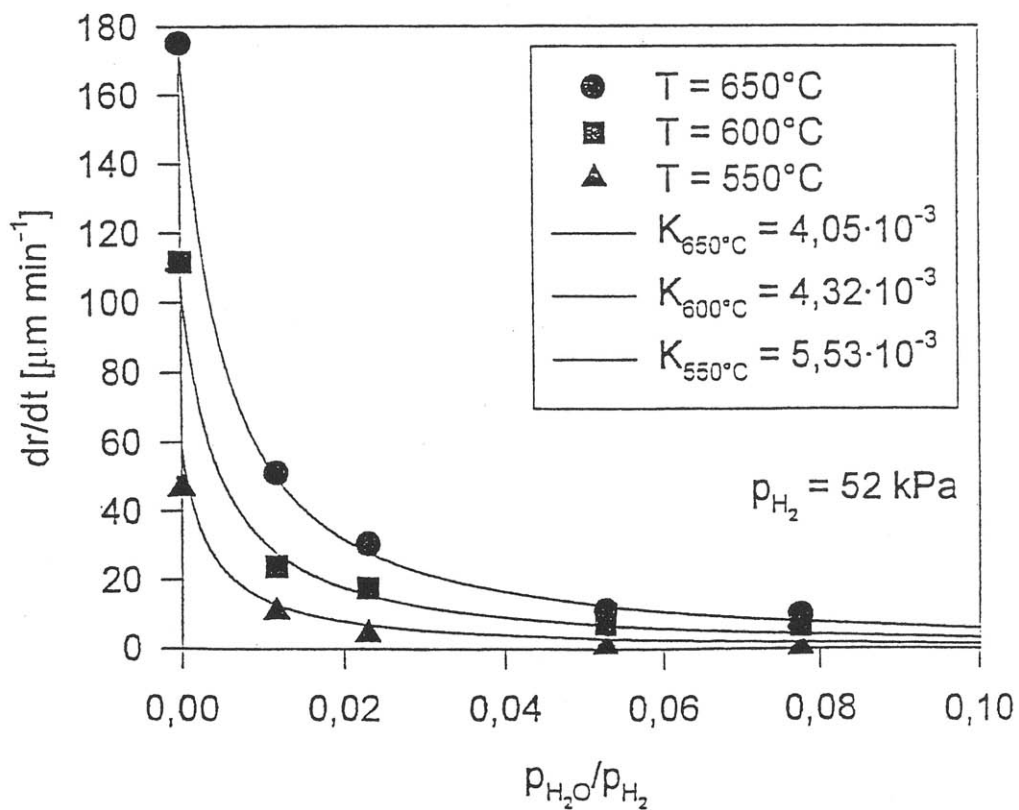
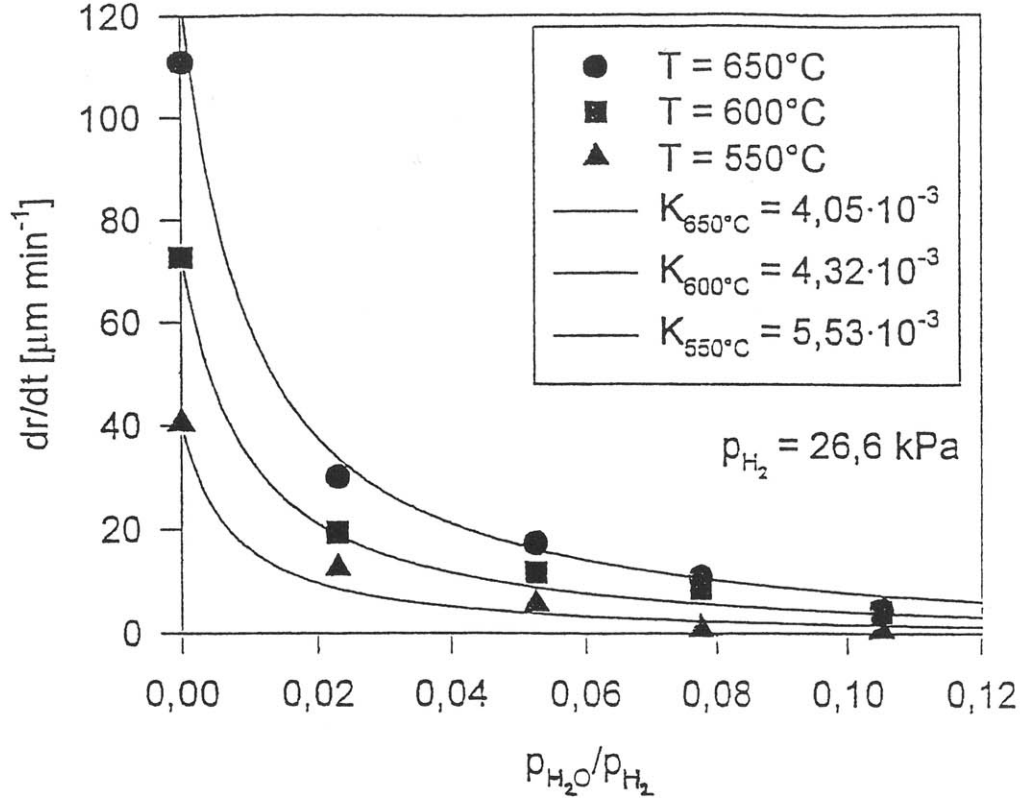


Thermodynamic equilibria in the system Fe-O-C-H
at 500 °C and 600 °C

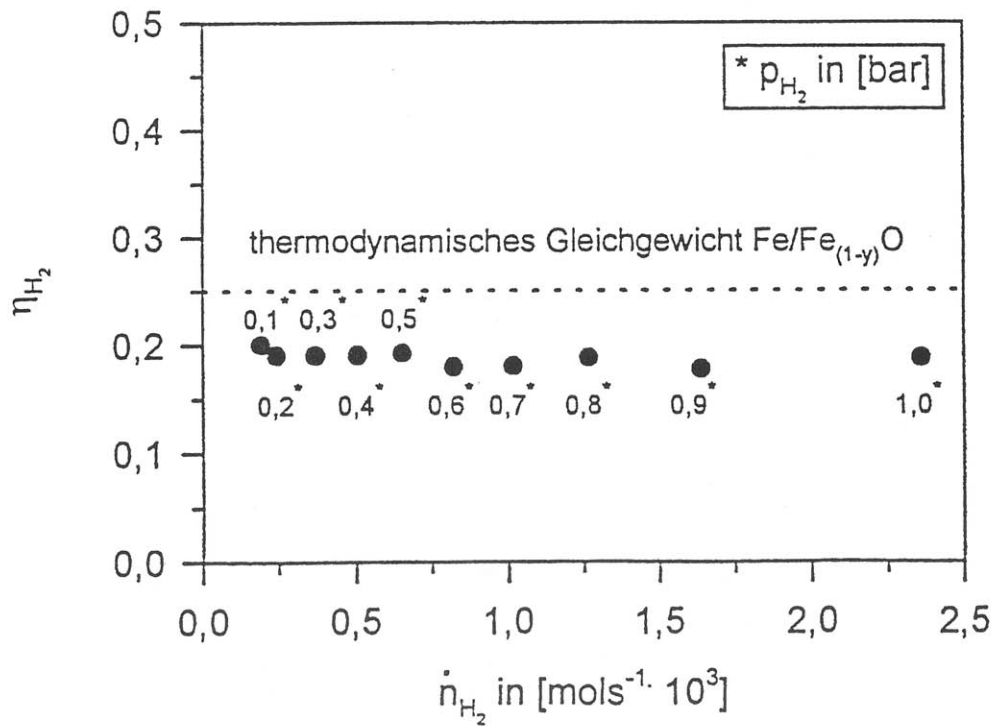
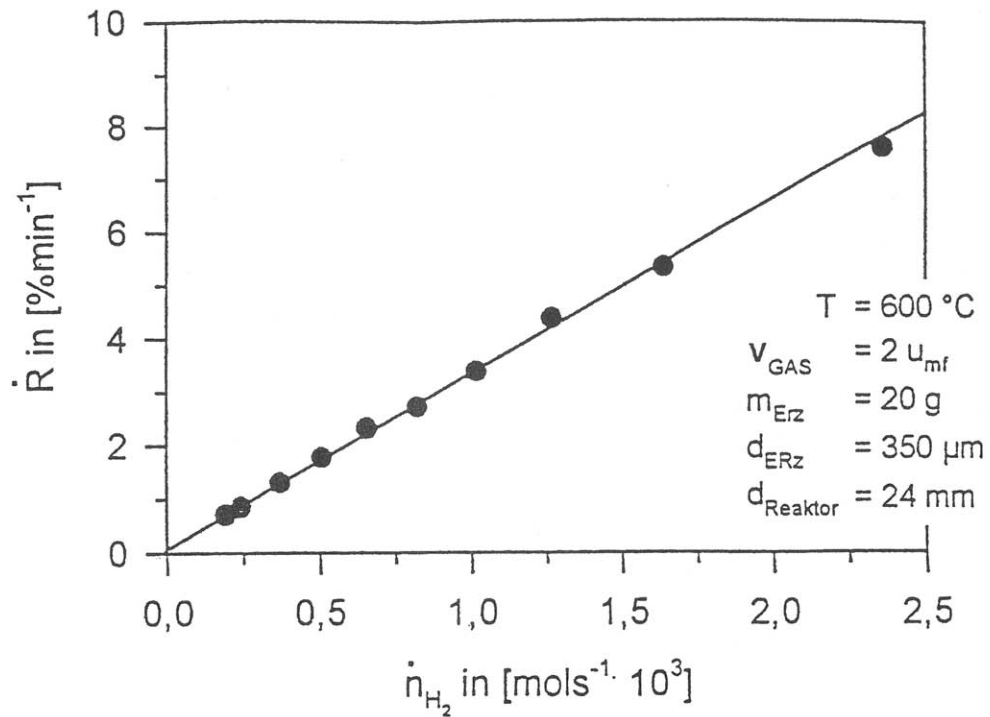
100 μm



Iron particle on magnetite
 $T = 550^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 13,3 \text{ kPa}$, $p_{\text{Ar}} = 86,7 \text{ kPa}$
(SEM image)



Effect of water vapour on the growth rate of iron on magnetite



Reduktionsgeschwindigkeit und Gasausnutzungsgrad als
 Funktion des H₂-Angebots bei der Reduktion mit
 H₂ / N₂-Gasgemischen

$p_{\text{CH}_4} = 0,27 / 0,64 \text{ bar}$

$T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$

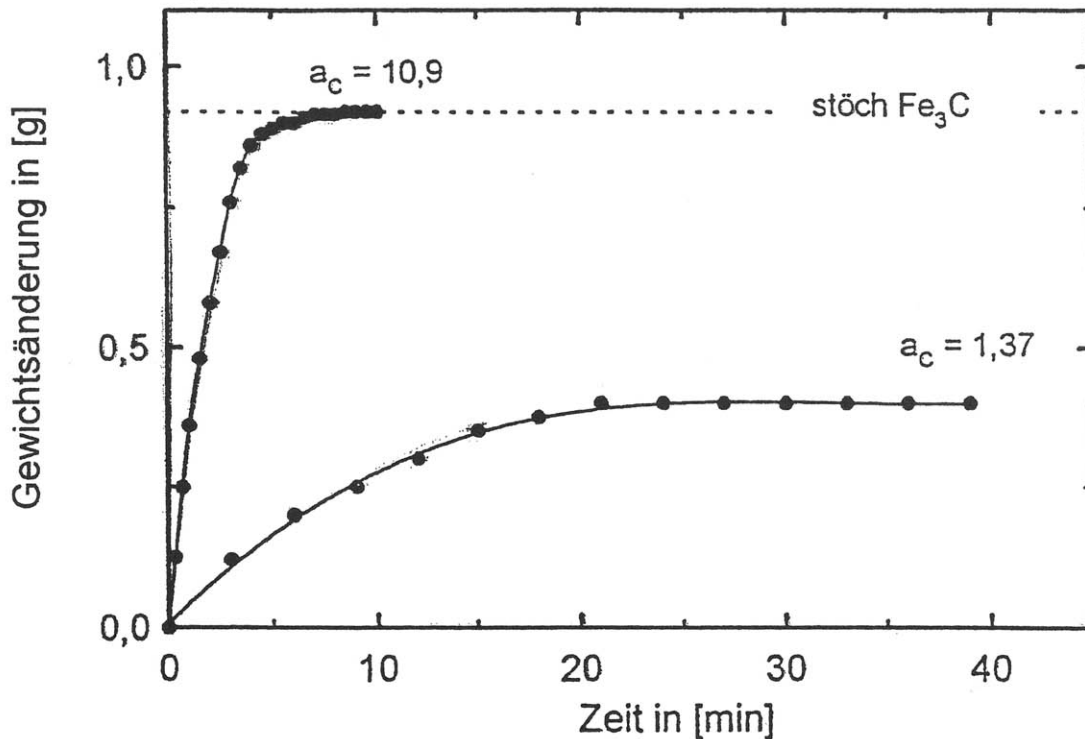
$p_{\text{H}_2} = 0,66 / 0,36 \text{ bar}$

$a_c = 1,37 / 10,9$

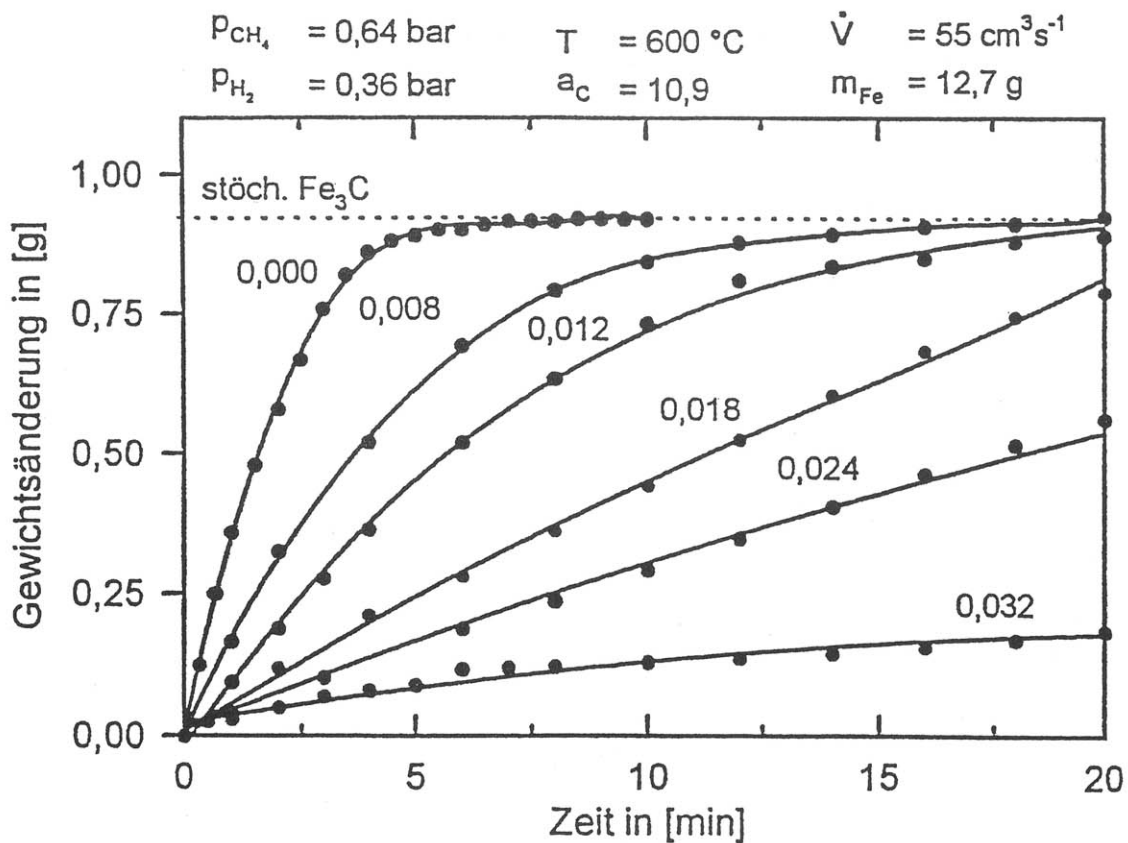
$p_{\text{N}_2} = 0,07 / 0,00 \text{ bar}$

$m_{\text{Fe}} = 12,7 \text{ g}$

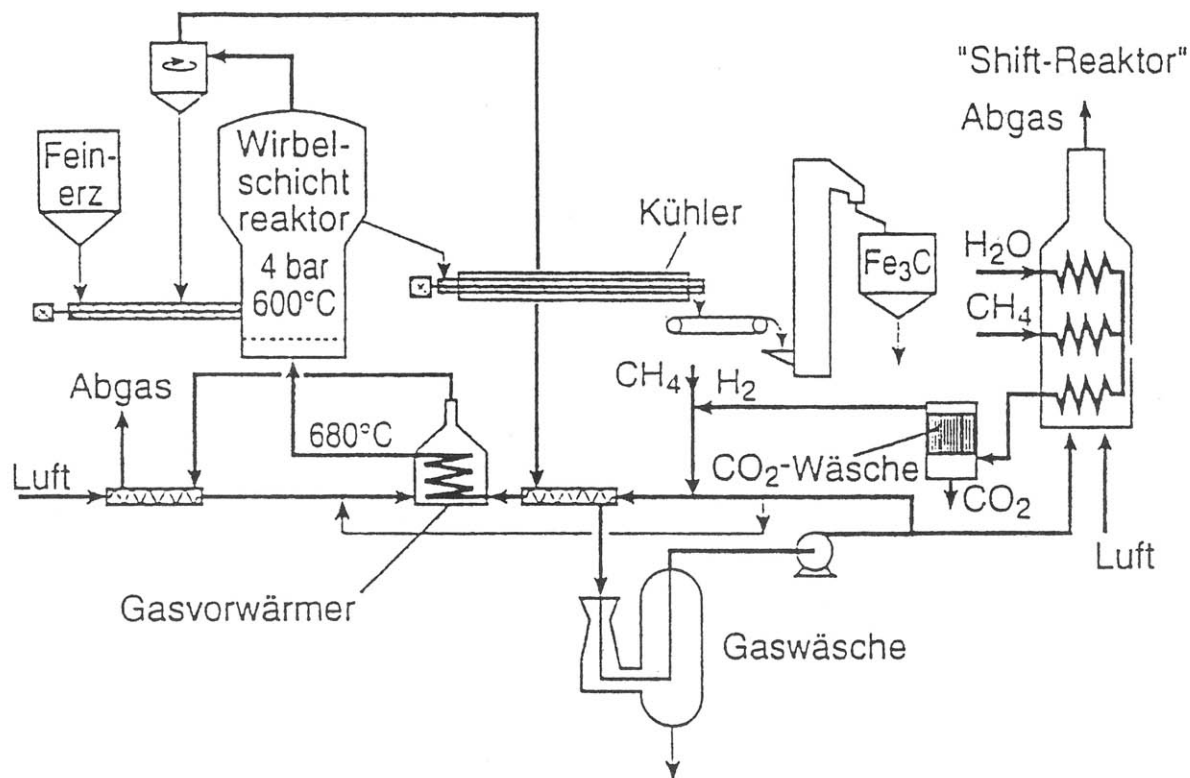
$\dot{V}_{\text{Gas}} = 55 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$



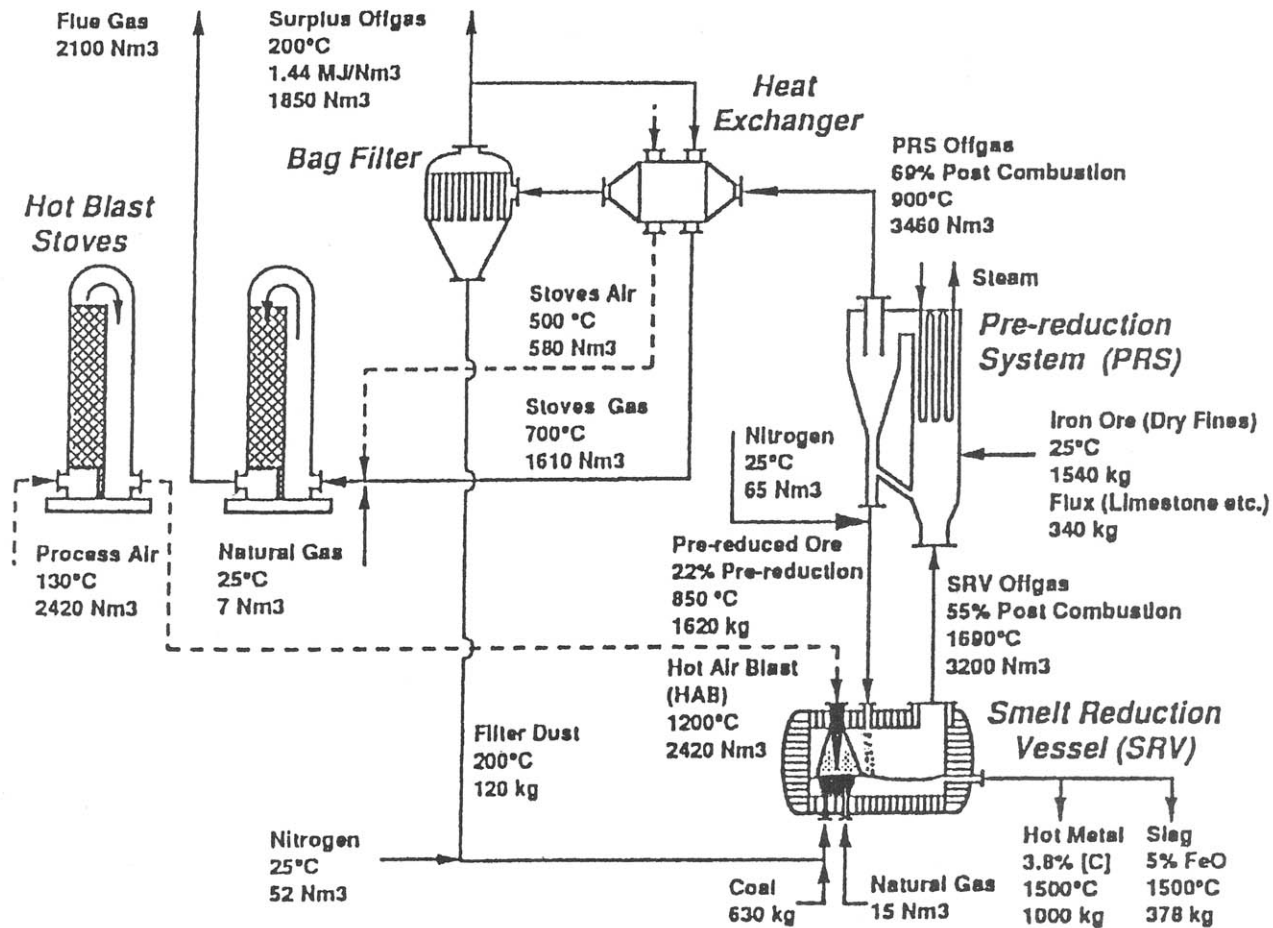
Reaction of H_2 / CH_4 -gas mixtures with
fine grained, freshly reduced iron
(carbon deposition, Fe_3C formation)



Influence of water vapour on the carbide formation reaction
 (Parameter: $p_{\text{H}_2\text{O}}$ in bar)



Schematische Darstellung des Eisencarbidprozesses



Schmelzreduktion nach dem Hismelt-Verfahren

(nach Cusack, B.L.; Hardie, G.J.; Burke, P.D.:
2nd Europ. Ironmaking Conf., Glasgow 1991)